

N° d'ordre : 51

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Félix COLLOMB

Ingénieur E. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Etude de
quelques Propriétés de l'Allylcyclohexanone
et Synthèses en Séries Hydroaromatiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Janvier 1951
devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE Président

R. PARIS

J. COLONGE

} Membres du Jury

N° d'ordre : 51

T H E S E S

présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir
le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Félix COLLOMB
Ingénieur E.C.I.L.
Licencié ès-Sciences

-----:-----

Première Thèse

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DE L'ALLYLCYCLOHEXANONE
et
SYNTHESES EN SERIES HYDROAROMATIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 17 Janvier 1951 devant la Commission d'examen

MM.	M. PRETTE	Président
	R. PARIS	
	J. COLONGE	Membres du Jury

-----:-----

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER

MM. SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN, Botanique
DEJARDIN, Physique
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique expérimentale
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral
THORAL, Géologie
DOEUVRE, Chimie organique
PRETTRE, Chimie industrielle
KUHNER, Botanique
COURTY, Chimie-Physique
CORDIER, Physiologie
MALECOT, Mécanique rationnelle
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie
BERNARD, Physique
COLONGE, Chimie
BENARD, Chimie
VIRET, Géologie

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER P, Chimie biologique	MM. WAUTIER, Zoologie
GILLES, Botanique	JANIN, Physique
MOUSSA, Physique	BRACONNIER, Mathématiques
CHATELET, Mathématiques	NIGON, Zoologie
Mme CHAIX, Chimie biologique	MENTZER, Chimie biologique

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie & Phys.Sup.	MM. PENNANEAC'H, Mathématiques
STRIFFLING, Météorologie	GAUTHIER J, Chimie
PELLETIER, Géologie	MAZENOT, Géologie
Mme FIASSON, Zoologie	GAUTHIER H, Géologie
GARRIGUES, Botanique	MURET, Botanique
MESNARD, Physique	FIASSON, Zoologie

Secrétaire

M. ROUX



A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DE L'ALLYLCYCLOHEXANONE

et

SYNTHESES EN SERIES HYDROAROMATIQUES

-----:-----

I N T R O D U C T I O N

Le présent travail a été effectué dans les Laboratoires de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur COLONGE.

Ainsi que l'indique son titre, notre thèse se divise en deux parties :

- Dans la première, intitulée "Etude de quelques propriétés de l'allylcyclohexanone", nous poursuivons sur cette cétone éthylénique cyclique les travaux que MM. COLONGE et PICHAT et COLONGE et LAGIER avaient entrepris sur les cétones éthyléniques aliphatiques.

- Tandis que, dans la seconde, nous étudions quelques synthèses de noyaux hydroaromatiques et spécialement de noyaux hydrophénanthréniqes en utilisant les résultats acquis précédemment.

Avant d'exposer ce travail dans tous ses détails, c'est pour nous un devoir très agréable d'exprimer notre gratitude à tous ceux qui nous ont permis de le mener à son terme :

Monsieur le Professeur COLONGE, qui trouvera ici l'expression de notre reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a dirigé nos travaux et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Messieurs les Professeurs de l'Ecole de Chimie, qui nous ont toujours facilité notre tâche et assistés de leurs avis.

La Compagnie PECHINEY et tout spécialement Messieurs FREJACQUES et LOEFFEL pour l'appui matériel qu'ils nous ont apporté.

Nos remerciements vont également à tous nos camarades de ce laboratoire, ainsi qu'à tous ceux qui nous ont précédés et aux travaux desquels nous avons eu recours.

o

o

o

P R E M I E R E P A R T I E

-----:-----

P R O P R I E T E S

de

1 ' A L L Y L C Y C L O H E X A N O N E

-----:-----

A notre connaissance, ce sont CORNUBERT et HALLER (1) qui, en 1914, décrivirent les premiers l'allylcyclohexanone. Depuis, cette cétone a été plusieurs fois préparée à des fins diverses. Citons COPE en 1941 (2), GREWE en 1943 (3), TIFFENEAU en 1947 (4). La préparation de ce corps a même fait l'objet d'une mise au point dans "Organic Syntheses" en 1948 (5).

Ces divers auteurs, bien qu'orientant leurs études dans des directions différentes, laissèrent cependant dans l'ombre certains comportements des fonctions principales qui caractérisent cette substance, à savoir : la fonction cétone, la liaison éthylénique terminale et surtout l'influence de l'éloignement de ces deux particularités.

En effet, CORNUBERT et différents collaborateurs étudièrent sa préparation d'abord, puis son alcoylation par différents halogénures aliphatiques, ainsi que la préparation de quelques dérivés cristallisés de la fonction cétone (1 - 6 - 7 - 8 - 9).

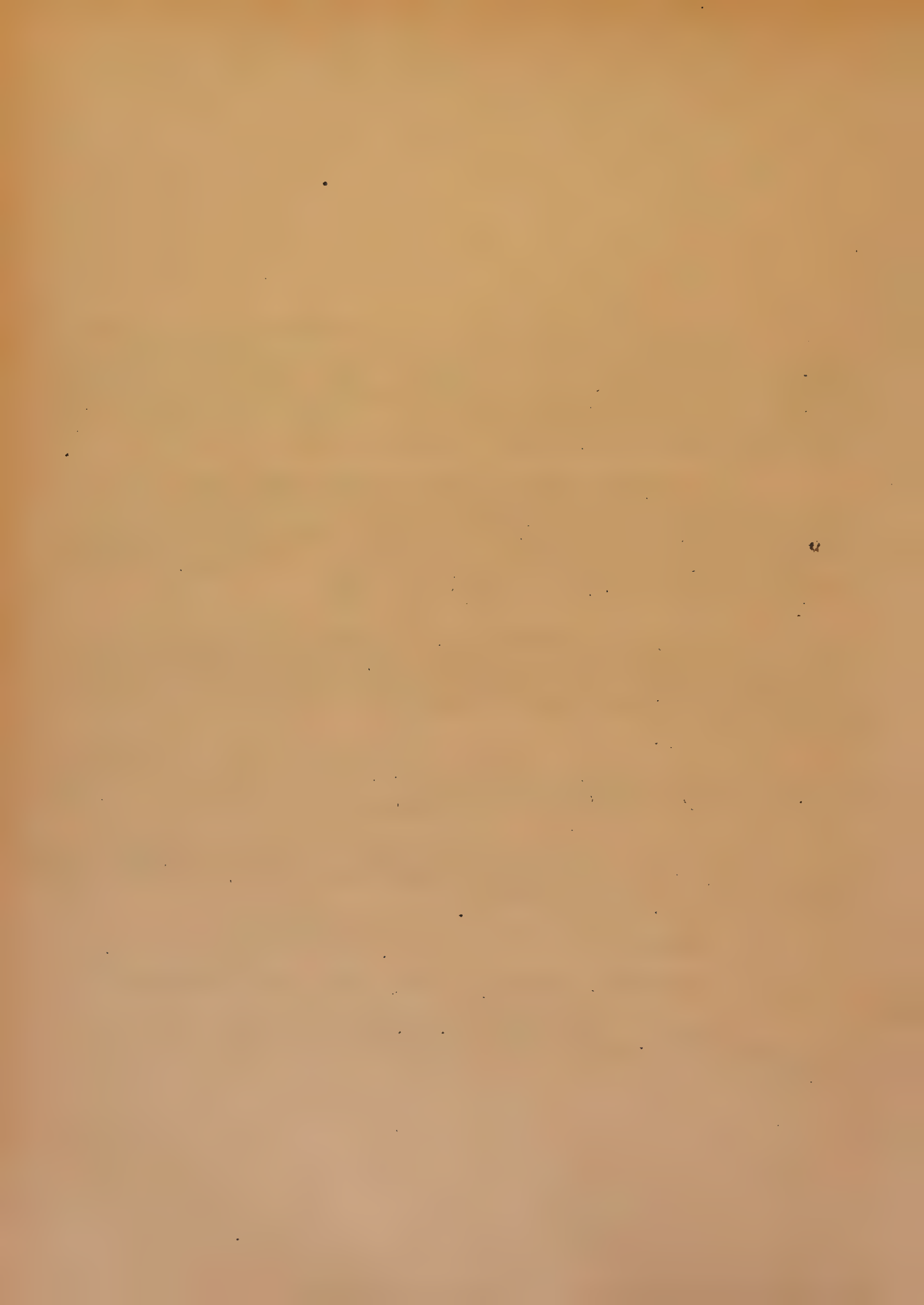
COPE (2) fut amené à la condenser avec le cyanacétate d'éthyle pour identifier un produit obtenu au cours d'un travail sur le réarrangement des groupements allyles.

GREWE (3) fit agir le bromure de phényléthylmagnésium pour obtenir des hydrophénanthrènes à groupements alcoyles angulaires facilement oxydables.

CHERRIER (10) en fit son spectre Raman.

CURINO (11) étudia sa réaction avec la potasse fondue.

Enfin, TIFFENEAU et TCHOUBAR (4) firent sa semicarbazone et préparèrent à partir de cette cétone une hydantoïne.



Dans ce travail, nous nous proposons de préciser certaines propriétés de l'allylcyclohexanone.

Nous étudierons :

- dans un premier chapitre, sa préparation que nous avons quelque peu modifiée et améliorée;

- dans un second, quelques propriétés de la fonction cétone et celles de produits en dérivant;

- enfin, seront examinées quelques propriétés de la fonction éthylénique, en particulier l'addition des hydrocarbures benzéniques, qui feront l'objet du troisième chapitre.

CHAPITRE Ier

PREPARATION de 1'ALLYLCYCLOHEXANONE

Tous les auteurs précédemment cités ont fait appel à deux méthodes pour la préparation de 1'O-allylcyclohexanone.

La première, employée par CORNUBERT, et tout dernièrement par "Organic Syntheses", utilise la méthode d'alcoylation des cétones par l'amidure de sodium et les halogénures d'alcoyles, découverte par HALLER.

Tandis que la seconde utilise la méthode classique d'alcoylation des esters bêta cétoniques, ici le cyclohexanone carboxylate d'éthyle.

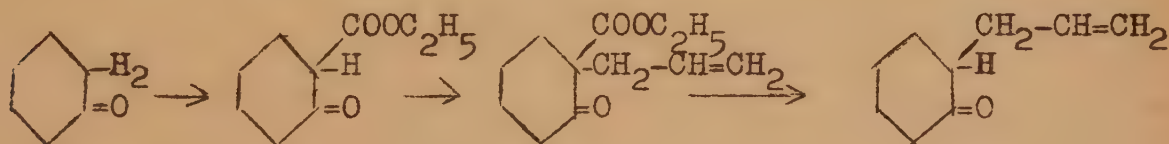
Lorsque l'on soumet la cyclohexanone à l'action de l'amidure de sodium en quantité équimoléculaire, il se fait à côté d'un dérivé monosodé des dérivés di, tri et tétrasodés, puisqu'au voisinage de la fonction cétone il existe 4 atomes d'hydrogène qui sont tous susceptibles d'être remplacés par des atomes de sodium. On peut donc craindre la formation de dérivés polysubstitués au détriment du corps cherché. CORNUBERT et HALLER ont reconnu cette difficulté puisque dans leur première publication ils ne revendiquent qu'un rendement de 5 % en monoallylcyclohexanone (1); tandis qu'il s'est formé des quantités importantes de di et même de tri et tétraallylcyclohexanone.

Par des modifications du mode opératoire, ces auteurs ont réussi à amener les rendements à 23 % (7), puis à 50 % (9) en dérivés monosubstitués.

Il semble que la séparation de la cétone monoalcoylée du mélange soit une opération assez difficile. Nous

nous sommes aperçus que les constantes données par ces auteurs sont sensiblement différentes de celles trouvées dans la littérature, surtout quant au point d'ébullition. Ce fait nous a été confirmé ultérieurement par l'étude parue dans "Organic Syntheses" qui insiste sur toutes les précautions à prendre pour obtenir de bons rendements en produit pur (5). L'amidure de sodium doit être formé dans le ballon ou tout au moins fraîchement préparé et bien pulvérisé. Les conditions de dilution sont assez strictes; le complexe sodé ne doit pas être mis en contact avec l'oxygène; enfin, la rectification sous vide nécessite une colonne de 1 mètre de hauteur à empilement formé de petites hélices de verre avec tête de colonne équipée pour la marche en reflux total. De cette façon, on obtient l'allyl-2 cyclohexanone distillant entre 90 et 92° sous 17 mm avec un rendement de 54 à 62 %.

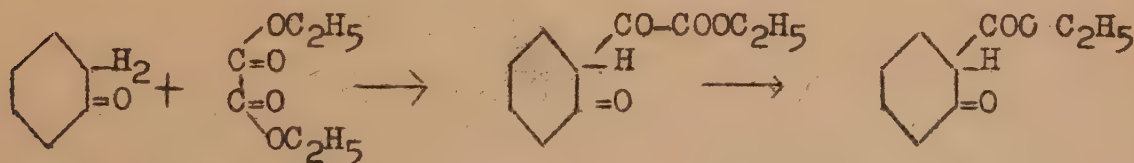
Il nous a paru plus intéressant d'employer le second procédé que nous allons résumer schématiquement avant de passer à l'étude détaillée de chaque phase.



-- : --

I - PREPARATION du CYCLOHEXANONE CARBOXYLATE d'ETHYLE -

Nous avons suivi la méthode décrite dans les "Synthèses Organiques" (12), c'est-à-dire : condensation de la cyclohexanone avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, puis décarbonylation du glyoxalate formé.



La cyclohexanone employée est une cyclohexanone technique rectifiée à la colonne Hempel et prise entre 154 et 156°, elle titre 95 à 97 % de cétone (oximation). L'oxalate d'éthyle est rectifié à la colonne Hempel entre 184 et 186°.

Nous préparons une solution d'éthylate de sodium en introduisant par petites fractions 69 grammes de sodium dans 900 cm³ d'alcool absolu; nous amenons cette solution aux environs de 0° et nous introduisons alors sous forte agitation un mélange de 3 molécules de cyclohexanone et de 3,6 molécules d'oxalate d'éthyle en maintenant la température au-dessous de 10° à l'aide d'un mélange glace-sel. La durée d'addition est d'environ 2 à 3 heures; on agite encore pendant 2 à 3 heures à cette température et on abandonne une nuit à la température du laboratoire. La masse réactionnelle est généralement pâteuse par suite d'une précipitation du dérivé sodé de l'ester alpha-gamma dicétonique. Nous hydrolysons sur glace et acide chlorhydrique en agitant énergiquement pour éviter les élévations locales de température; puis, nous ajoutons 3 litres d'eau afin d'obtenir une solution aqueuse assez pauvre en alcool qui dissoudra peu de produits organiques et facilitera de ce fait la décantation.

Cette méthode nous permet d'éviter les extractions au benzène préconisées par "Synthèses Organiques". Le produit passe en couche inférieure; on décante, puis on lave à l'eau en ajoutant 900 cm³ d'éther pour faire passer le produit en couche supérieure; on sèche sur sulfate de soude et on chasse l'éther. Poids de produit brut 470 grammes.

La décarbonylation du cyclohexanone glyoxalate d'éthyle, telle qu'elle est indiquée dans "Synthèses Organiques", se fait par chauffage au bain d'huile entre 180 et 250°, soit sous un léger vide (100 mm de mercure), soit sous pression normale. Cette réaction est très complexe et de nombreux facteurs semblent influencer son évolution; la poudre de verre est signalée comme accélérant la décarbonylation ainsi que des traces de poudre de fer.

Nous avons essayé ces différents procédés qui sont assez peu pratiques; le chauffage est très long, il faut 4, 5 et même 6 heures pour arrêter les dégagements gazeux. D'autre part, la décarbonylation n'est jamais complète et, de ce fait, la rectification du produit brut est difficile à conduire.

Nous avons imaginé de chauffer brutalement le produit pendant un temps relativement court jusqu'à sa température de décomposition.

Pour cela, nous avons fait tomber goutte à goutte le cyclohexanone glyoxalate d'éthyle brut dans un tube en verre incliné de 3 cm de diamètre et de 70 cm de long, rempli de laine de verre et chauffé extérieurement à 250°; le temps de passage était d'environ 10 à 15 minutes. Après condensation des vapeurs dans un réfrigérant puissant, nous recueillons le liquide et rejetons les gaz riches en CO à l'extérieur. Durée de l'opération : 4 heures.

Le produit liquide est ensuite soigneusement rectifié sous vide. Le cyclohexanone carboxylate est pris entre 110 et 115° sous 16 mm. Les fractions de tête sont rectifiées une seconde fois pour en retirer l'ester qu'elles contiennent.

Bien que les rendements et la durée de cette méthode soient identiques à ceux de "Synthèses Organiques", la nôtre présente l'avantage d'éviter l'emploi d'un bain d'huile et fournit d'autre part un produit beaucoup plus facile à distiller sous pression réduite. Le rendement global de cette opération est de 50 à 55 %.

II - PREPARATION de l'ALLYLCYCLOHEXANONE CARBOXYLATE d'ETHYLE -

Cette préparation comporte deux phases successives :

- A - Préparation du dérivé sodé de l'ester bêta cétonique
- B - Alcoylation de l'ester sodé

La préparation du dérivé sodé a été faite suivant la méthode usuelle préconisée par COPE (2).

A une solution chaude d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu, obtenue en additionnant par petites fractions 46 grammes de sodium dans 900 cm³ d'alcool absolu, nous ajoutons rapidement et sous forte agitation 2 molécules de cyclohexanone carboxylate d'éthyle. Le mélange réactionnel se prend rapidement en masse au cours de l'addition. On continue l'agitation et l'on ajoute encore 300 cm³ d'alcool absolu pour donner un peu de fluidité à la masse réactionnelle.

Pour effectuer cette sodation, GREWE (3) utilisait le sodium pulvérisé dans le toluène bouillant.

L'alcoylation de l'ester sodé était faite par COPE et GREWE au moyen du bromure d'allyle. Nous l'avons effectuée par le chlorure d'allyle avec des rendements à peu près identiques.

A la suspension d'ester sodé, nous ajoutons assez rapidement 2,3 molécules de chlorure d'allyle (soit 15 % d'excès) sous forte agitation; puis, nous chauffons à reflux jusqu'à neutralité du mélange réactionnel à la phénolphthaleïne. La réaction, rapide au début, devient de plus en plus lente. Après 10 heures d'ébullition, elle est pratiquement terminée.

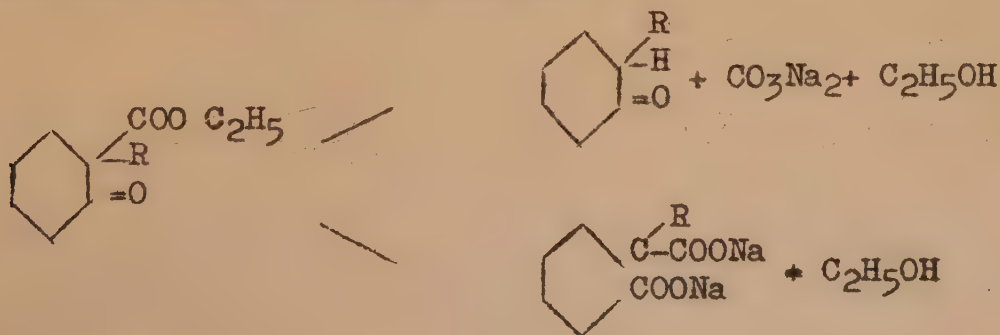
L'alcool est alors chassé sous pression réduite le plus complètement possible; puis, la masse réactionnelle est reprise par l'eau légèrement acidulée. Le chlorure de sodium se dissout. On rassemble la couche organique à l'éther, on sèche sur carbonate de potassium et chasse le solvant. Le résidu est ensuite rectifié sous pression de 28 mm et recueilli entre 149 et 151°. Le rendement est de 85 à 87 %. GREWE obtenait 85 %, tandis que COPE revendiquait 89 %.

III - ELABORATION de l'ALLYLCYCLOHEXANONE -

Pour obtenir l'allylcyclohexanone à partir de l'allylcyclohexanone carboxylate d'éthyle, il faut :

- saponifier l'ester
- décarboxyler l'acide ou le sel formé.

Ces deux opérations se font simultanément en présence de réactifs alcalins; mais, à côté de la coupure cétonique, l'ester bêta cétonique subit une coupure acide. Nous avons donc deux réactions concurrentes :



Si bien que dans notre cas, il se fait simultanément de l'O-allylcyclohexanone et de l'acide alpha allylpimélique ($R = C_3 H_5$).

Pour réaliser cette scission, GREWE utilisait l'ébullition avec de l'eau de baryte et entraînait la cétone formée à la vapeur d'eau. L'opération est très longue et fournit 50 % de cétone et 50 % d'acide alpha allylpimélique (3).

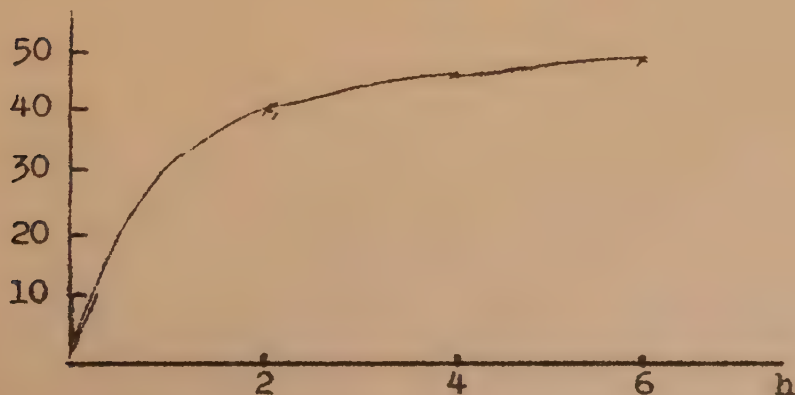
COPE faisait bouillir 42 heures avec de la potasse à 5 %, puis retraitait l'ester non transformé pendant encore 40 heures avec de la potasse à 10 %; le rendement final était de 66 % en cétone (2).

Nous avons simplifié cette opération en employant la méthode que MM. COLONGE et LAGIER avaient mise au point pour l'éthylallylacétone à partir de l'éthylallylacétate d'éthyle (13).

Nous chauffons à reflux l'ester bêta cétonique avec un excès de 10 % d'une solution de soude à 8 % environ et nous ajoutons un agent émulsifiant pour améliorer le contact des deux couches liquides. L'agent émulsifiant est le sulfate mixte de dodécyle et de sodium employé à raison de 1 gramme par litre de solution sodique. Nous suivons la marche de la saponification par dosage de l'alcalinité de la solution en présence de phénolphthaléïne.

Temps de chauffage : Neutralisation de : Alcalinité disparue
: 5 cm³ par SO₄H₂N/2 :

Temps de chauffage	Neutralisation de	Alcalinité disparue
	: 5 cm ³ par SO ₄ H ₂ N/2 :	
0	: 16,8 cm ³ :	0
2 h	: 10 " :	40,5 %
4 h	: 9 " :	46,4 %
6 h	: 8,85 " :	47,5 %



Après 6 heures d'ébullition, nous voyons que la réaction est presque terminée puisque l'alcalinité diminue très lentement. Nous distillons alors très soigneusement à la colonne Gadaskin l'alcool formé; puis, nous entraînons la cétone à la vapeur, ce qui permet à la réaction de se poursuivre. Nous obtenons après rectification du distillat un rendement en allylcyclohexanone (prise à 94° sous 23 mm) de 75 à 77 %.

Dans les eaux résiduelles, nous retirons après acidification et extraction à l'éther l'acide allylpimélique. Rendement 16,5 % - point de fusion 53°.

CHAPITRE II

PROPRIETES de la FONCTION CETONE -----

Dans ce chapitre, nous étudierons dans des paragraphes successifs :

- d'abord, un dérivé cristallisé de l'O-allylcyclohexanone, sa semi-carbazone qui n'a été décrite que succinctement par TIFFENEAU et TCHOUBAR (4);

- puis, la réduction de la fonction cétone en alcool secondaire en précisant la structure de celui-ci;

- la réduction de la cétone en alcool tertiaire par les organo-magnésiens mixtes;

- enfin, nous avons préparé la cyanhydrine de cette cétone.

-- : --

I - SEMI-CARBAZONE de l'ALLYLCYCLOHEXANONE -

Cette semi-carbazone a été préparée suivant la méthode en usage au laboratoire. Nous employons 20 % d'excès de chlorhydrate de semi-carbazide, (20 + 10) % d'excès d'acétate de sodium et la quantité minimum d'eau pour dissoudre l'acétate. Dans la solution d'acétate, nous dissolvons le chlorhydrate de semi-carbazide, puis nous ajoutons la cétone et la quantité minimum d'alcool éthylique pour rendre le milieu homogène.

Dans le cas présent, la précipitation commence avant d'arriver à ce stade, et très rapidement nous obtenons une prise en masse du mélange. Après repos d'un jour, nous essorons sur Buchner et lavons jusqu'à non acidité au tournesol.

La semi-carbazone se forme avec un rendement quantitatif. Point de fusion brute 168°. Nous la recristallisons dans l'alcool à 50 %. Le point de fusion se fixe à 170°. Il est identique à celui fourni par TIFFENEAU et que nous avons trouvé depuis dans la littérature.

La cétone a pu être régénérée de la semi-carbazone, ce qui nous a permis de prendre les constantes de l'allylcyclohexanone sur une fraction pure, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été signalé.

O-allylcyclohexanone

$E_{16}=87^{\circ}$ $n_D^{22}=1,4690$ $d_4^{22}=0,927$ R.M. obs.=41,45 cal.=41,10

II - O-ALLYLCYCLOHEXANOL - PREPARATION et PROPRIETES -

Nous avons étudié la réduction de la fonction cétone sans toucher à la liaison éthylénique de façon à obtenir un alcool éthylénique.

On sait que les cétones éthyléniques soumises à l'action de l'hydrogène en présence d'un catalyseur tel que le nickel Raney, fixe d'abord l'hydrogène sur la liaison éthylénique; puis, si l'action se prolonge, l'hydrogène arrive à se fixer sur le groupement carbonyle bien que cette deuxième réaction soit, en général, plus difficile que la première et nécessite quelquefois l'emploi de la pression et une élévation de température.

Par contre, lorsque l'hydrogène est formé au sein du mélange réactionnel, la réaction a lieu différemment. Si l'on emploie comme générateur d'hydrogène la réaction du sodium sur l'alcool, la fonction cétone sera seule réduite, sauf si l'on a affaire à des cétones alpha éthyléniques auquel cas les deux fonctions peuvent être réduites simultanément.

L'allylcyclohexanone étant une cétone gamma éthylique, nous pourrions employer cette méthode.

A - Réduction de l'O-allylcyclohexanone -

Nous introduisons dans une solution d'une demi-molécule de cétone dans 600 cm³ d'alcool à 95°, 46 grammes de sodium par petites fractions en agitant fréquemment. Après refroidissement, nous ajoutons de l'eau et distillons l'azéotrope eau-alcool éthylique, à la colonne Gadaskin. Après refroidissement et extraction à l'éther, on sèche et chasse le solvant. L'allylcyclohexanol est rectifié sous une pression de 14 mm et pris entre 93 et 95°. Le rendement est de 84 %.

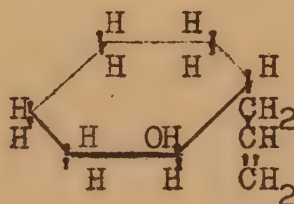
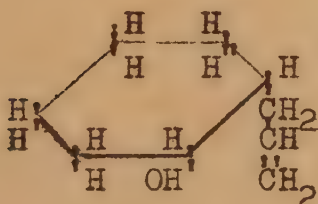
$$n_D^{20}=1,4778 \quad d_4^{20}=0,943 \quad \text{RM tr. } 41,8 \quad \text{cal. } 42,6$$

Ce corps peut exister sous deux formes isomériques :

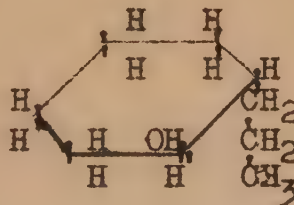
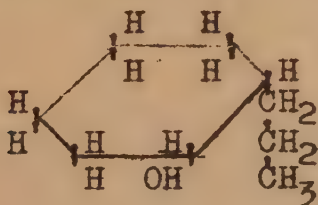
la forme cis

et

la forme trans



La méthode employée pour la préparation de cet alcool devrait nous fournir, sinon en totalité, du moins en forte proportion, le dérivé trans. L'O-allylcyclohexanol étant un produit nouveau, il n'était pas possible de vérifier cette hypothèse directement. Mais, les O-propylcyclohexanols cis et trans ont été décrits par VAVON et ANZIANI (14); nous avons donc hydrogéné catalytiquement notre alcool en alcool saturé dont les deux formes sont connues.



B - Dérivés cristallisés de l'O-allylcyclohexanol -

a) Nous avons essayé de faire le phényluréthane. Nous n'avons obtenu qu'une huile très visqueuse qui n'a pas cristallisé.

b) Nous avons ensuite essayé de faire le P-nitrobenzoate. Nous avons chauffé le mélange d'alcool et de chlorure de P-nitrobenzoyle en présence de pyridine pendant une heure au bain-marie bouillant.

Nous avons obtenu après traitement habituel quelques gouttes d'une huile épaisse qui, après 15 jours, laisse déposer quelques cristaux fondant à 42°. Le rendement en P-nitrobenzoate serait d'environ 8 %.

c) Nous avons ensuite préparé le phtalate acide d'allylcyclohexanol suivant la méthode de CRABALONA (15).

On chauffe une solution de 7 grammes d'alcool et de 15 grammes d'anhydride phtalique dans 75 cm³ de pyridine pendant une heure, soit au bain-marie bouillant, soit à reflux. On laisse refroidir et l'on reprend par l'eau; on fait bouillir un quart d'heure, puis on laisse refroidir; on neutralise exactement par de la potasse à 15 %, en présence de phénolphthaléine et l'on extrait 4 fois à l'éther de pétrole tiède pour éliminer l'alcool non combiné. On refroidit et acidifie par l'acide chlorhydrique à 20° B. Il se sépare une huile épaisse que l'on extrait à l'éther de pétrole chaud. Par refroidissement, il se dépose une huile visqueuse qui ne cristallise qu'au bout de 8 jours.

Après évaporation de l'éther de pétrole, on a de même une huile qui cristallise très lentement. Nous obtenons ainsi 2 grammes d'un produit fondant après recristallisation dans l'éther de pétrole à 69°. Le rendement de cette opération est de 14 %. Il ne nous a pas été possible d'obtenir un autre produit.

Dans une deuxième estérification, l'ébullition à reflux a duré 6 heures. Nous avons obtenu le phtalate acide avec un rendement de 40 %.

O-phthalate acide du trans O-allylcyclohexanol

$$F = 69^{\circ}$$

Analyse :	C	%	tr.	70,95	calc.	70,83
	H	%	"	7,03	"	6,94

C - Préparation de l'O-propylcyclohexanol -

Nous avons hydrogéné catalytiquement sur nickel Raney l'allylcyclohexanol en solution dans l'alcool éthylique. La fixation de l'hydrogène est rapide et s'arrête lorsque la quantité théorique a été absorbée. Après filtration et évaporation du solvant, l'alcool est distillé sous pression de 14 mm.

Le rendement après rectification est de 80 %.

$$E_{14} = 93-94 \quad n_D^{11} = 1,4665 \quad d_4^{11} = 0,922$$

Nous avons alors préparé son phtalate suivant la méthode décrite par ANZIANI (14). On dissout l'alcool dans l'éther anhydre; puis, on ajoute la quantité théorique de sodium et on laisse réagir 12 à 15 heures. On enlève le sodium non utilisé et l'on introduit par petites fractions de l'anhydride phtalique pulvérisé. La réaction est assez violente. On traite ensuite par l'eau; la couche étherée qui contient l'alcool non estérifié est décantée. On acidifie la solution aqueuse; il précipite un mélange d'acide et d'ester; une extraction au chloroforme enlève seulement l'ester. On chasse le solvant et l'on fait cristalliser par agitation avec de l'éther de pétrole.

Le rendement est de 18 % à partir de l'alcool.

Nous avons repris cette préparation selon la méthode de CRABALONA (15) en chauffant à reflux pendant 6 h 1/2 la solution pyridinique d'alcool et d'anhydride phtalique.

Nous avons ainsi obtenu le phtalate acide avec un rendement de 74 %.

Dans ces deux préparations, le phtalate, après recristallisation soit dans l'alcool à 50 %, soit dans l'éther

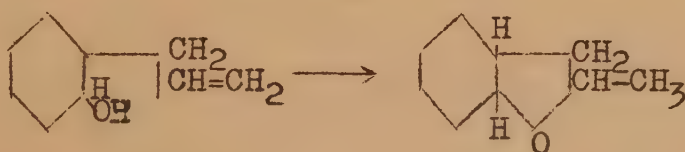
de pétrole, fond à 122°, point de fusion donné par ANZIANI pour le phtalate acide de l'O-propylcyclohexanol trans, alors que le phtalate de l'O-propylcyclohexanol cis fond à 109°. Il nous a été impossible d'isoler une seconde individualité.

De cet ensemble de faits, il résulte que nous ne pouvons pas affirmer avoir préparé de l'allylcyclohexanol trans pur, car nous n'avons jamais eu de rendement théorique dans l'isolement des dérivés cristallisés; mais, nous pouvons affirmer que la grande majorité de l'alcool est formée par de l'allylcyclohexanol de constitution trans.

D - Isomérisation de l'allylcyclohexanol en méthyl-2 octa-hydrobenzofuranne -

Nous nous sommes proposés de reprendre sur cet alcool l'étude de MM. COLONGE et LAGIER sur l'isomérisation des alcools gamma éthyléniques aliphatiques en dérivés tétra-hydrofuranniques (13).

Comme nous avons un alcool possédant déjà un cycle, nous aurons un produit dicyclique ayant le même squelette que le benzofuranne et que nous appellerons méthyl-2 octahydro-benzofuranne.



Nous distillons sous pression de 40 mm un mélange de 20 grammes d'allylcyclohexanol et de 6 cm³ d'acide phosphorique à 60° B. Le mélange est d'abord hétérogène; par chauffage, il distille de l'eau, puis le mélange devient homogène et la température se fixe aux environs de 110°. Par rectification ultérieure du distillat, nous obtenons les fractions suivantes :

a)	55 - 70°	sous 16 mm	
b)	70 - 80°	" "	palier vers 75°
c)	80 - 97°	" "	

Toutes ces fractions décolorent l'eau de brome et donnent un précipité avec l'acide ferrocyanhydrique.

Plusieurs opérations sont rassemblées et l'on traite les fractions semblant correspondre au produit cherché (c'est-à-dire fractions bouillant entre 70 et 80° sous 16 mm), par l'acide ferrocyanhydrique. Nous obtenons un précipité abondant blanc bleuté; or, l'O-allylcyclohexanol ne donne pas de complexe avec ce produit.

On lave le complexe à l'eau, on l'essore et on le sèche à l'air pendant deux heures; on le malaxe ensuite avec de l'éther de pétrole pour essayer d'extraire l'alcool dont il est imprégné et on essore; cette opération est recommencée plusieurs fois.

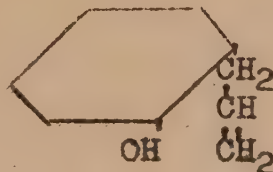
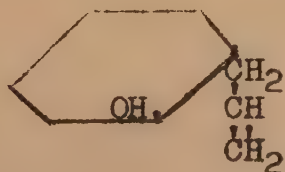
Le complexe se forme avec un rendement d'environ 20 % à partir de l'alcool initial, si l'on admet qu'une molécule d'acide ferrocyanhydrique complexe deux molécules de composés hydrofuranniques. Le complexe est ensuite décomposé par entraînement à la vapeur d'eau en présence de soude. On obtient l'éther avec un rendement total de 10 %.

Méthyl-2 octahydrobenzofuranne

$E_{17}=75^{\circ}$ $n_D^{20}=1,4612$ $d_4^{20}=0,943$ RM tr. 41,2 cal. 41,0

Ce produit n'est pas pur puisqu'il décolore encore l'eau de brome et que, d'autre part, nous avons encore trouvé de l'alcool en fin de distillation dans la proportion de 1 partie d'alcool pour 3 d'éther.

L'isomérisation de l'alcool en époxyde se fait donc avec un rendement de l'ordre de 10 %. Il faut rapprocher ce résultat de celui obtenu dans l'étude des phthalates. Nous avons affaire à un alcool de constitution trans. Cette configuration est défavorable à l'interaction de l'hydrogène alcoolique situé d'un côté du plan sur la liaison éthylénique du groupement allyle situé de l'autre côté du plan.



Il serait intéressant de pouvoir isomériser la forme cis et de comparer les résultats obtenus. Toutefois, il n'est pas exclu que l'époxyde formé puisse provenir de petites quantités d'alcool cis dont la présence n'a pu être démontrée.

III - REDUCTION de la FONCTION CETONE par les ORGANO- MAGNESIENS MIXTES -

Une autre méthode de réduction exclusive de la fonction cétone nous a été fournie par l'action des organo-magnésiens mixtes.

En effet, ces corps réagissent sur les cétones éthyléniques pour donner principalement des alcools tertiaires éthyléniques sauf si la cétone est alpha éthylénique, auquel cas le produit de la réaction pourrait être un mélange d'alcool éthylénique et de cétone saturée.

Nous avons vérifié cette réaction normale de l'allylcyclohexanone avec deux organo-magnésiens différents :

- l'iodure de méthyl-magnésium
- le bromure de P-tolyl-magnésium

A - Action de l'iodure de méthyl-magnésium -

L'iodure de méthyl-magnésium est préparé suivant la méthode habituelle à partir de 1 molécule de magnésium et 1 molécule d'iodure de méthyle diluée dans 200 cm³ d'éther anhydre.

Lorsque le métal est dissous, nous ajoutons goutte à goutte, sous forte agitation, une solution de 0,8 molécule d'allylcyclohexanone dans 150 cm³ d'éther; le mélange réactionnel se trouve porté à l'ébullition. Nous hydrolysons sur glace et acide chlorhydrique, lavons la couche organique au bicarbonate et terminons à la façon habituelle.

Méthyl-1 allyl-2 cyclohexanol-1

obtenu avec un rendement de 87 %

$E_{14}=93-94^{\circ}$ $n_{4}^{20}=0,930$ $n_{D}^{20}=1,4790$ RM cal.47,2 obs.47

Analyse :	C	%	tr.77,74	calc.77,92
	H	%	" 12,29	" 11,77

Cet alcool tertiaire se déshydrate très facilement par chauffage en présence d'une solution d'acide oxalique à 15 %. Après 4 heures d'ébullition à reflux, on entraîne le carbure à la vapeur. Le mélange binaire eau-méthylallylcyclohexène passe à 97° ; on sèche le carbure sur carbonate de potassium et l'on rectifie sous pression de 16 mm. Rendement 90 %.

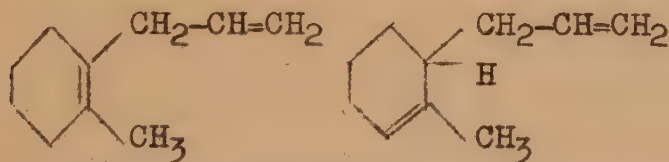
Méthyl-1 allyl-2 cyclohexène

$E_{16}=60-61^{\circ}$ $d_{4}^{22}=0,845$ $n_{D}^{22}=1,4761$ RM calc.45,24 obs.45

Analyse :	C	%	tr. 87,37	calc. 88,16
	H	%	" 11,77	" 11,84

Remarquons que la déshydratation précédente peut se faire de deux manières différentes et donner naissance, de ce fait, à deux isomères :

- le méthyl-1 allyl-2 cyclohexène-1
ou
— le méthyl-1 allyl-6 cyclohexène-1

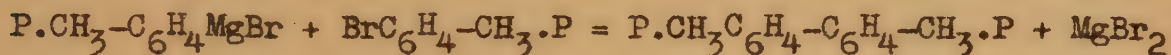


Il est probable que le produit obtenu répond à la première constitution.

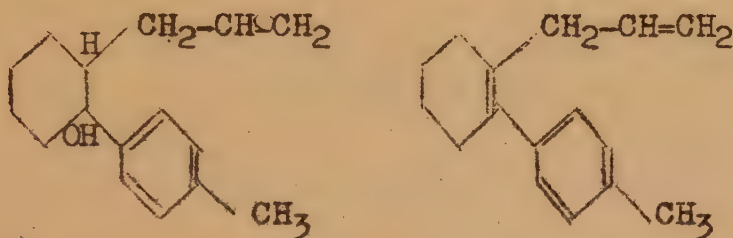
B - Action du bromure de P-tolyl-magnésium - $P.CH_3-C_6H_4MgBr$

Le bromure de P-tolyl-magnésium a été préparé suivant le même procédé que précédemment; la réaction est plus difficile à faire démarrer et nécessite des réactifs très

secs; elle est plus lente et l'attaque de magnésium est toujours incomplète, car il se forme des quantités importantes de ditolyle.



Quand le métal est dissous, on additionne lentement la solution de cétone dans l'éther, puis on hydrolyse, lave, sèche et chasse l'éther de la couche organique. On rectifie sous pression de 3 mm. Malgré cette pression relativement faible, la température d'ébullition est encore trop élevée et provoque la déshydratation de l'alcool en carbure.



Nous avons donc un mélange de P-ditolyle et de P-tolyl-1 allyl-2 cyclohexène-1 que la distillation s'est révélée incapable de séparer. Nous avons seulement réussi à enrichir certaines fractions en P-ditolyle, ce qui nous a permis de le faire cristalliser et de l'identifier.

IV - PREPARATION de la CYANHYDRINE de 1'ALLYLCYCLOHEXANONE -



La cyanhydrine a pu être préparée suivant la méthode de MM. COLONGE et LAGIER (16).

23 grammes de cétone sont mélangés à une solution de 23 grammes de phosphate monopotassique dans 35 cm³ d'eau. On refroidit entre 0 et -5° par un mélange glace-sel et l'on

introduit goutte à goutte, sous agitation, une solution de 9 gr,5 de cyanure de sodium dans 40 cm³ d'eau. L'addition dure environ une heure. On agite encore une heure à température inférieure à 10°; puis, on ajoute 50 cm³ d'eau et on laisse une nuit à la glacière. On ajoute encore 100 cm³ d'eau puis on extrait à l'éther, sèche, chasse le solvant et rectifie sous vide.

Allyl-2 cyano-1 cyclohexanol-1

obtenu avec un rendement de 81%

$E_{21}=145-147^{\circ}$ $d_{4}^{22}=0,998$ $n_D^{22}=1,4792$ RM calc. 47,0 obs. 46,9

Comme toutes les cyanhydrines des cyclohexanones alpha substituées, elle s'est révélée impossible à hydrolyser en acide-alcool.

CHAPITRE III

PROPRIETE de la FONCTION ETHYLENIQUE

Nous étudierons dans ce chapitre la fixation d'hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène et P-xylène, sur la fonction éthylénique de l'allylcyclohexanone.

Comme MM. COLONGE et PICHAT l'ont montré dans un travail général sur la condensation des cétones éthyléniques et des carbures aromatiques sous l'action du chlorure d'aluminium, cette addition se fait par ouverture de la double liaison et saturation des deux valences, d'une part par le radical aromatique, d'autre part par un atome d'hydrogène.

La fixation du radical aromatique sur l'un ou l'autre des atomes de carbone n'est pas quelconque, mais dépend de l'éloignement des deux fonctions $C=O$ et $C=C$, de sorte que l'on peut considérer deux groupes de réactions :

a) Les cétones alpha et bêta éthyléniques réagissent de telle façon que le radical aromatique se fixe en bêta de la fonction cétone.

b) Les cétones gamma éthyléniques qui fixent le radical aromatique en position gamma.

Toutes les cétones étudiées par MM. COLONGE et PICHAT étaient des cétones aliphatiques plus ou moins ramifiées à l'exception d'une seule qui était une cétone alpha éthylénique cyclique, la cyclohexanone. Si les cétones gamma éthyléniques, étudiées par ces auteurs, ont toutes fourni exclusivement les cétones gamma arylées, il n'en a pas été de même pour les cétones alpha éthyléniques.

En effet, certaines de ces cétones, après une première réaction normale avec le carbure aromatique, ont continué à évoluer et ont donné naissance à un carbure indénique formé par cyclodéshydratation de la cétone. Cette seconde réaction étant quelquefois accompagnée d'une isomérisation.

Il faut encore signaler le cas particulier de la cétone cyclique qui a fourni une cétone gamma arylée à cause d'une isomérisation soit de la cétone éthylénique, soit de la cétone arylée formée.

L'allylcyclohexanone étant une cétone gamma éthylénique devrait donc théoriquement fournir exclusivement la cétone gamma arylée. En réalité, la réaction s'est montrée beaucoup plus complexe; aussi, exposerons-nous d'abord la réaction générale de l'allylcyclohexanone sur les carbures aromatiques et ensuite, nous donnerons pour chacun des corps préparés les meilleures conditions opératoires.

-- : --

I - CONDENSATION ALLYLCYCLOHEXANONE - CARBURES AROMATIQUES -



3/8 de molécule de cétone éthylénique étaient ajoutés goutte à goutte sous forte agitation à un mélange de 1/2 molécule de chlorure d'aluminium pulvérisé et 200 à 250 cm³ de carbure aromatique (soit environ 5 fois la quantité théorique). L'excès de 30 % de chlorure d'aluminium était nécessaire pour obtenir une consommation complète des réactifs.

La température de l'addition ainsi que sa vitesse toujours très lente étaient variables suivant le carbure employé.

L'agitation était maintenue un certain temps à la température de l'addition, puis on laissait remonter à la température ambiante pour terminer la réaction.

Le mélange réactionnel était ensuite hydrolysé sur glace et acide chlorhydrique, lavé à l'eau et au bicarbonate de sodium. Le carbure en excès était chassé et le produit de la réaction était distillé sous vide. Nous avons remarqué que la condensation du benzène laisse toujours de la cétone éthylénique inutilisée, alors qu'avec les autres carbures, toluène et P-xylène, la cétone était entièrement consommée.

Les paliers correspondant aux fractions intéressantes ne sont pas nets et chaque produit est pris dans un intervalle de 5 à 8°. Enfin, signalons que chaque opération laisse un résidu plus ou moins important.

La pureté du produit est difficile à évaluer exactement; néanmoins, nous disposons d'un critère simple pour comparer les différents échantillons.

Pour une réaction donnée, l'indice de réfraction de la cétone est beaucoup plus faible que celui des impuretés présentes, de sorte que le produit est d'autant plus pur que l'indice est plus faible.

Les semi-carbazones de ces cétones ont pu être préparées mais, en général, elles précipitent mal. Elles sont d'autant plus difficile à obtenir que le produit est moins pur.

Leur recristallisation est très laborieuse par suite de la présence de traces d'un corps étranger qui précipite en même temps qu'elles en leur donnant une consistance pâteuse.

Dans le cas de la condensation du toluène, nous avons pu déceler cette impureté. En effet, une fraction cétonique de 11 grammes a été soumise au traitement habituel à la semi-carbazide, ce qui a nécessité 200 cm³ d'alcool pour obtenir une solubilisation totale. Cette quantité est importante par rapport aux autres fractions plus pures (environ le double). La semi-carbazone n'a pas cristallisé. On l'a précipitée

et neutralisée par une addition d'une solution de bicarbonate de sodium; on l'a extraite au benzène dans lequel elle est très soluble, puis on a chassé le benzène et l'on a soumis le résidu à un entraînement à la vapeur d'eau pour séparer les produits non combinés à la semi-carbazide.

L'entraînement est très long; il a fourni 5 grammes d'huile qui, une fois séchés et distillés, ont donné deux fractions de points d'ébullition très voisins de celui de la cétone primitive, mais dont l'indice était très supérieur. En effet, l'indice de la cétone pure à 20° est : 1,5240 et ceux des fractions non cétoniques sont de : 1,5452 et 1,5448.

De plus, il y avait un résidu à haut point d'ébullition en quantité très faible. Ce produit n'est certainement pas pur; au cours de l'entraînement à la vapeur, une partie de la semi-carbazone se décompose, car une odeur très nette d'ammoniacale apparaît; en outre, la formation de semi-carbazone n'est pas intégrale.

Néanmoins, le dosage du carbone et de l'hydrogène effectué sur ce produit nous a donné un total égal à 99 %, alors que la cétone donnerait pour ces deux éléments 93 %.

Ceci laisse supposer la présence d'un carbure qui serait formé par cyclodéshydratation de la cétone sous l'action du chlorure d'aluminium. Réaction analogue à la formation des indènes à partir des cétones bêta arylées, signalée par MM. COLONGE et PICHAT.

Cette hypothèse a été confirmée en réalisant cette réaction sur la cétone pure et à l'aide d'un autre agent de condensation, réaction que nous exposerons plus loin.

Nous avons vu précédemment que la distillation du produit brut de la condensation allylcyclohexanone-hydrocarbure laisse, après le passage du produit intéressant, un résidu à haut point d'ébullition dont l'importance est très variable suivant les carbures employés. Relativement faible pour le P-xylène, elle est plus forte avec le benzène pour devenir prépondérante avec le toluène.

Cette quantité anormale de résidus à haut point d'ébullition, jointe à une consommation totale de la cétone

éthylénique, nous a permis de faire un bilan assez exact d'une réaction allylcyclohexanone-toluène.

Dans une réaction normale, mettant en jeu 3/8 de molécule de cétone, soit 52 grammes, nous avons obtenu 47 grammes d'un produit d'indice :

$$n_D^{20} = 1,527$$

qui est de la cétone gamma arylée assez pure, soit 54 % de rendement et 60 grammes de résidus.

La masse réactionnelle, une fois le solvant complètement chassé, pesait donc 107 grammes, soit un excès de 21 grammes sur le poids théorique, correspondant à la fixation d'une molécule de toluène sur une molécule d'allylcyclohexanone.

Nous avons cherché une explication à ce fait. Si l'on admet que la cétone éthylénique s'est entièrement fixée sur le toluène, l'excès de poids proviendrait de la fixation d'une deuxième molécule de toluène sur la seule partie qui semble accessible, c'est-à-dire, la fonction cétone.

On pourrait envisager plusieurs réactions secondaires :

a) - Formation d'alcool tertiaire très improbable en présence de chlorure d'aluminium.

b) - Formation du chlorure de l'alcool à cause des traces d'acide chlorhydrique toujours présentes.

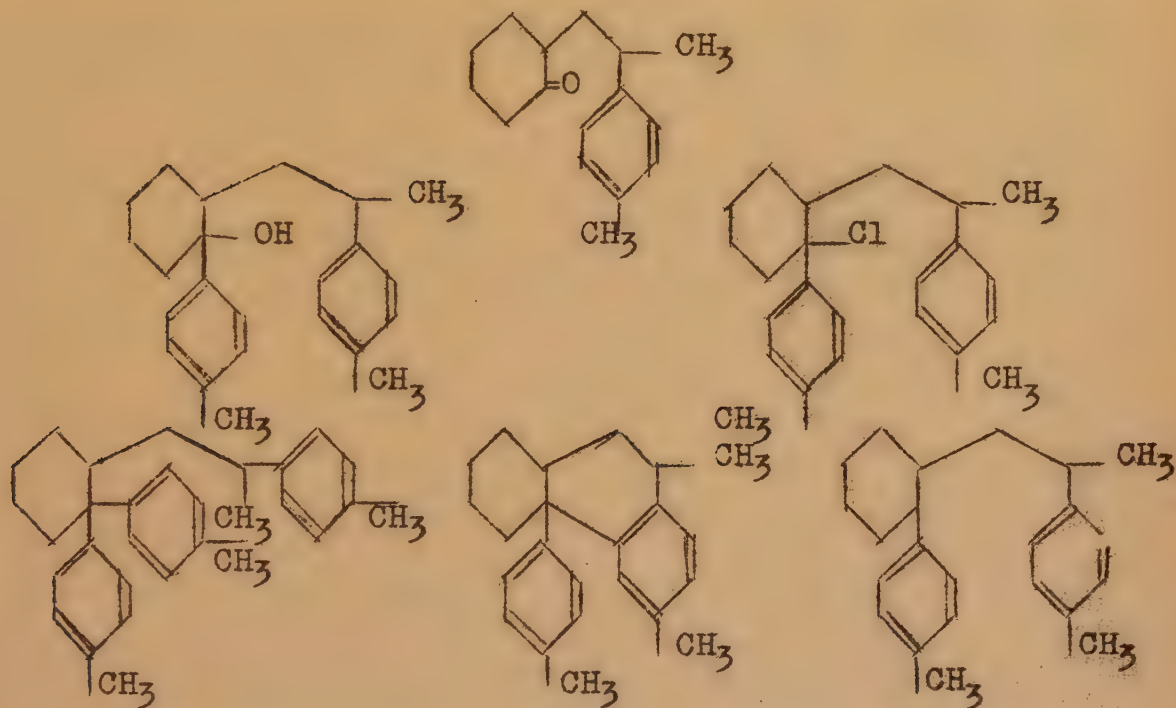
c) - Formation du carbure éthylénique provenant de la déshydratation de l'alcool.

d) - Formation du carbure hydrophénanthrénique provenant de la cyclisation de l'alcool ou du chlorure sur le noyau aromatique déjà fixé sur la fonction éthylénique.

e) - Fixation d'une troisième molécule de toluène.

En effet, si la formation de chlorure est beaucoup plus probable que celle d'alcool, il ne faut pas oublier que

dans une réaction de Friedel, le chlorure d'aluminium n'est plus un réactif, mais simplement un catalyseur et des traces de chlorure d'aluminium suffiront pour provoquer la réaction.



Il semble donc plus normal que le terme ultime de cette réaction soit les carbures. Or, la fixation d'une deuxième molécule de toluène n'arrive pas à expliquer l'excédent de poids que nous avons constaté; il faudrait admettre que la fixation d'une première molécule de toluène se fait avec un rendement de 100 %; la fixation d'une deuxième molécule à :

$$100 - 54 = 46 \% \text{ de rendement}$$

et celle d'une troisième molécule à 24 % pour combler le déficit de poids.

Notons que toute autre réaction secondaire faisant intervenir la cétone : soit condensation de la cétone éthylénique ou arylée sur elle-même, soit condensation de deux molécules de cétone sur une molécule de toluène, viendrait

renforcer les pourcentages calculés précédemment, de même que les pertes de produit enregistrées au cours des manipulations.

Signalons que nous n'avons pas pu distiller ces résidus sans les décomposer et qu'ils étaient très solubles dans l'éther de pétrole 30-45, ce qui semble exclure la présence de fonction polaire.

Dans les résidus provenant de la condensation du P-xylène nous avons pu extraire une partie bouillant à 230, 240° sous 2,5 mm, abandonnant un produit cristallisé insoluble dans l'éther de pétrole alors que la plus grande partie du distillat y est soluble. Ce produit a pu être recristallisé dans l'alcool à 70 % et fond à 122°,5.

Nous avons déterminé sa masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

- la solution était à environ 1 %;
- l'abaissement de température de 15/100° de degré à 1/100° près;
- l'erreur était donc de l'ordre de 7 %;
- poids moléculaire trouvé : 357.

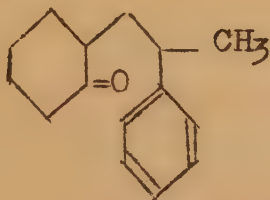
Les carbures correspondant à ceux exposés pour le toluène auraient une masse moléculaire de 332, soit une différence de 7 % en moins, tandis que la condensation de 2 molécules de cétone sur 1 de P-xylène donnerait 382, soit 7 % en plus. On peut donc hésiter entre ces deux composés.

Signalons encore que les résultats obtenus varient suivant les échantillons de chlorure d'aluminium. Nous avons employé du chlorure d'aluminium technique et les résultats que nous exposons ont tous été obtenus avec le même lot. D'autres lots, probablement plus ou moins hydrolysés, nous ont donné des résultats différents.

Par exemple, dans une condensation allylcyclohexanone-toluène, nous avons trouvé environ 50 % de cétone éthylénique non transformée, tandis que le rapport cétone arylée sur résidus restait à peu près identique.

II - PARTIE EXPERIMENTALE -

A - (Phényl-2₂ Propyl)-2 cyclohexanone -



La (phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone est obtenue par condensation du benzène sur l'allylcyclohexanone. L'addition de la cétone demande 4 heures entre 5 et 10°. On maintient l'agitation pendant une heure à cette température, puis on laisse remonter à température ambiante. La (pényl-2 propyl)2 cyclohexanone est ainsi obtenue pratiquement pure avec un rendement de 45 % et il est possible de récupérer environ 20 % de la cétone éthylénique introduite.

(phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

liquide visqueux

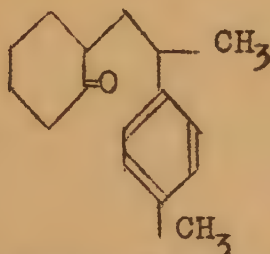
$$E_4 = 142^\circ \quad n_D^{17} = 1,5261 \quad d_4^{17} = 1,005$$

Analyse :	C %	tr.	83,19	calc.	83,33
	H %	"	9,61	"	9,26

Nous avons effectué la condensation dans différentes conditions. Il suffit d'une heure pour faire l'addition entre 10 et 15°, mais le produit obtenu a un indice de 1,535 et le rendement n'est pas sensiblement modifié. La semi-carbazone a été obtenue avec un rendement de 85 %. La première recristallisation a été faite dans l'éther de pétrole avec une trace d'alcool méthylique. La précipitation est très lente. Ces cristaux peuvent ensuite être recristallisés dans l'alcool à 50 %. Après plusieurs recristallisations, elle fond à 145°.

Analyse :	N %	tr.	15,40	calc.	15,38
-----------	-----	-----	-------	-------	-------

B - (Méthyl-4' Phényl-2₂ Propyl)-2 cyclohexanone -



La (méthyl-4' phényl-2 propyl)-2 cyclohexanone est obtenue par condensation du toluène sur l'allylcyclohexanone.

L'addition de la cétone demande trois heures entre 5 et 8°. On agite encore une heure et on laisse remonter la température tout en la maintenant en dessous de 25° pendant trois heures. On obtient ainsi avec un rendement de 60 % une fraction d'indice 1,526. Si l'opération est conduite à plus haute température, 9 à 12° par exemple, la fraction cétonique a un indice de 1,529 - 1,530. Si d'autre part, en fin de réaction, la température dépasse 25°, il semble s'amorcer une autre réaction et la température monte facilement à 5 ou 6° plus haut que la température ambiante. La quantité de résidus augmente considérablement. C'est une telle opération qui nous a permis de dresser le bilan exposé précédemment.

(Méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

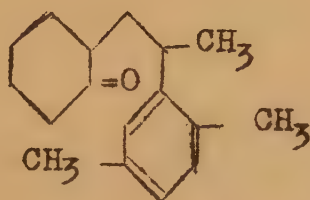
liquide dont la viscosité ne permet pas de prendre la densité

$$E_D = 140^\circ \quad n_D^{20} = 1,5240$$

La SEMI-CARBAZONE nous a permis de purifier cette cétone. Comme nous ne pouvions pas recristalliser le produit précipité, nous avons régénéré la cétone et refait sa semi-carbazone. Dans la première préparation, le rendement est de 60 % et dans la seconde, de 72 %. La deuxième semi-carbazone a pu être recristallisée dans l'alcool à 70 %, elle fond à 130°.

Analyse : N % tr. 14,76 calc. 14,63

C - (Diméthyl-2'-5' Phényl-2₂ Propyl)-2 cyclohexanone -



La (diméthyl-2'-5' phényl-2 propyl)-2 cyclohexanone est obtenue par condensation du P-xylène sur l'allylcyclohexanone. Il faut trois heures pour additionner la cétone entre 13 et 15°. On agite encore une heure et on laisse remonter à la température ambiante en agitant pendant trois à quatre heures.

(Diméthyl-2'-5' Phényl-2₂ Propyl)-2 cyclohexanone

liquide très visqueux
obtenu avec un rendement de 80 %

$$E_5 = 158^\circ \quad n_D^{17} = 1,5300$$

Analyse :	C	%	tr.	83,56	calc.	83,60
	H	%	"	10,09	"	9,83

La SEMI-CARBAZONE se fait avec un rendement de 70 %. La première recristallisation a été faite par dissolution dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole. Les recristallisations suivantes ont été faites dans l'alcool à 50 %. Cette semi-carbazone fond à 173°.

Analyse :	N	%	tr.	14,38	calc.	13,95
-----------	---	---	-----	-------	-------	-------

DEUXIEME PARTIE

-----:-----

SYNTHESES

en

SERIES HYDROAROMATIQUES

-----:-----

La synthèse des carbures hydroaromatiques et aromatiques polynucléaires fit l'objet de très nombreuses études. Parmi toutes les méthodes décrites, nous retiendrons seulement :

- Celle dont le mécanisme a été élucidé par BOGERT, DAVIDSON et ROBLIN (18), qui consiste à cycliser en carbures hydroaromatiques des alcools arylés.

- Celle qui a été étudiée spécialement par BRADSHER (19), qui consiste à cycliser en carbures aromatiques des cétones ou des aldéhydes gamma arylés et alpha ou bêta éthyléniques.

Dans un premier chapitre, nous étudierons l'application de la méthode de BOGERT aux alcools cycliques gamma phénylés que nous obtenons facilement à partir des cétones gamma arylées.

Dans un deuxième chapitre, nous montrerons que la réaction de BRADSHER peut s'appliquer à des cétones non éthyléniques.

Enfin, dans un troisième chapitre, nous étudierons la déshydrogénation des carbures hydroaromatiques précédemment obtenus.

CHAPITRE Ier

PREPARATION et CYCLISATION des CYCLOHEXANOLS GAMMA ARYLES

La réduction des cyclohexanones gamma arylées en alcools a été faite par le sodium dans l'alcool éthylique suivant la technique employée pour la réduction de l'allylcyclohexanone en allyl-cyclohexanol (voir page 15). Nous avons chaque fois employé le triple de la quantité de sodium théoriquement nécessaire pour éliminer le plus complètement possible les traces de cétone, car en aucun cas, nous n'avons pu faire de dérivés cristallisés de ces alcools pour obtenir ces individualités à l'état pur.

Vu la prépondérance du squelette hydrocarboné sur les fonctions organiques de ces corps, les écarts caractéristiques entre les constantes physiques qu'apportent ces fonctions tendent à disparaître. Si bien que les points d'ébullition des cétones et des alcools correspondants sont sensiblement les mêmes et ne permettent pas une séparation, tandis que les autres constantes, indice de réfraction et densité, sont très voisines.

Signalons encore que, comme l'allylcyclohexanol, ces corps peuvent exister sous deux formes stéréoisomères : la forme cis et la forme trans. D'après le mode de préparation de ces alcools, il doit exister une proportion importante d'alcool de constitution trans comme nous l'avons vérifié pour l'allylcyclohexanol.

Avant de passer à l'étude de leur cyclisation, nous présenterons le mécanisme de l'opération tel que BOGERT et DAVIDSON l'ont établi (18).



Ces auteurs ont montré que les alcools arylés, traités par l'acide sulfurique à 85-90 % à la température de 10 à 15°, donnent lieu à différentes réactions suivant la position respective des noyaux aromatiques et de la fonction alcool.

Il y a déshydratation, puis quelquefois polymérisation sous l'action de l'acide sulfurique si la fonction alcool n'est pas assez éloignée du noyau. C'est le cas pour les alcools juxtanucléaires ainsi que pour les alcools alpha et même bêta arylés, comme l'ont montré entre autres MM. COLONGE et PICHAT (20).

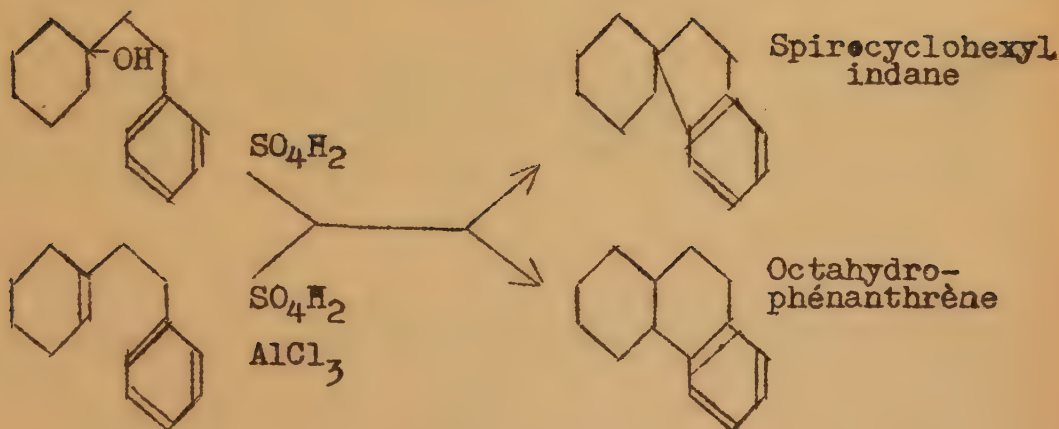
Il y a déshydratation et cyclisation avec des corps dont l'éloignement de la fonction alcool est suffisant; c'est le cas des alcools gamma arylés et de certains alcools bêta et delta arylés.

Enfin, il y aurait déshydratation, isomérisation et cyclisation pour d'autres alcools, tel que le phényl-7 heptanol-2, alcool epsilon arylé qui donne la n-propyltétraline.

La cyclisation se ferait dans chaque cas après la déshydratation, si bien que ce serait le carbure éthylénique obtenu qui se cycliserait. On a, en effet, constaté que sous l'influence de l'agent de cyclisation employé, ici l'acide sulfurique, les carbures éthyléniques correspondants fournissaient bien les carbures hydroaromatiques cherchés.

Des études plus récentes sur la cyclisation de ces carbures éthyléniques par l'acide sulfurique ont montré une réaction plus complexe. En effet, MM. COLONGE et GARNIER (21) ont trouvé que la cyclisation du méthyl-4 phényl-4 pentène-1 par l'acide sulfurique, fournissait à côté de la diméthyl-1-1 tétraline attendue un triméthyl-1-1-3 indane.

De même, COOK (22) a montré que la cyclisation par les chlorures d'aluminium du bêta phényléthylcyclohexène donnait un mélange de carbure où il a pu identifier un carbure indanique, le spirocyclohexyl-1 indane, carbure que PERLMAN, DAVIDSON et BOGERT avaient déjà mis en évidence dans la cyclisation par l'acide sulfurique du 1-bétaphényléthylcyclohexanol et du 1-bétaphényléthylcyclohexène.



Dans cette même étude, COOK a montré que l'on obtenait, en outre, les deux isomères bayériens de l'octahydrophénanthrène.

Le dérivé cis, de beaucoup le plus important, était liquide, tandis que le dérivé trans était solide.

Ces trois isomères sont inséparables par distillation, mais comme leurs points d'ébullition diffèrent de 10 à 12°, on peut arriver à les accumuler dans certaines fractions. Les fractions de tête, par exemple, contiennent plus de dérivé spiranique que les fractions de queue. Comme ces premières fractions ont un indice nettement inférieur aux autres, on peut en conclure que cet abaissement provient du spirocyclohexylindane. En effet, les fractions de tête ont des indices de :

$n_D^{25} = 1,5468$	trouvé par PERLMAN
$n_D^{15} = 1,5460$	" par VAN DE KAMP (24)
$n_D^{21} = 1,5442$	" par COOK

Tandis que les octahydrophénanthrènes purs ont les indices suivants (22) :

$n_D^{20} = 1,5549$	pour le dérivé cis
---------------------	--------------------

$$n_D^{20} = 1,5528 \quad \text{pour le dérivé trans}$$

BARDHAN (25) a préparé le même octahydrophénanthrène en déshydratant par l'anhydride phosphorique le 2-bétaphényl-éthylcyclohexanol, alcool gamma arylé et non plus bêta arylé. Il n'a pas cherché à séparer les diverses fractions, mais il donne l'indice de la fraction totale :

$$n_D^{32} = 1,5485$$

que nous pouvons comparer à celui de l'ensemble des fractions de PERLMAN :

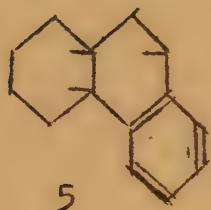
$$n_D^{25} = 1,5510$$

Etant donné l'écart des températures, ces indices sont à peu près concordants. Comme le spirocyclohexylindane a été identifié par PERLMAN dans le mélange des carbures, cette individualité serait également présente dans le produit de BARDHAN. De sorte qu'il semblerait bien, comme l'indique BOGERT, que la déshydratation soit faite par l'intermédiaire du carbure éthylénique, même avec les alcools gamma arylés.

La présence de dérivé spiranique ne peut pas être décelée par la déshydrogénation en phénanthrène, car le composé spiranique s'isomériserait et fournirait du phénanthrène.

Si nous nous rapportons maintenant aux alcools cyclisés par nous-mêmes, qui sont comme ceux de BARDHAN des alcools gamma arylés, nous constatons que le nombre d'isomères augmente encore. Nous avons, en effet, la possibilité d'obtenir 8 isomères bayériens dans les octahydrophénanthrènes, le noyau central comportant 3 particularités.





Il faut ajouter à cette liste les formes spiraniques possibles qui, elles aussi, peuvent présenter l'isomérie bayérienne.

Si nous admettons la théorie de BOGERT, nous aurons certainement toutes les individualités en présence, les dérivés de constitution cis pour les deux hydrogènes portés par les deux atomes de carbone communs aux deux cycles formant la majorité du produit (formes 1, 2, 5, 6).

Si, au contraire, nous rejetons la théorie de BOGERT pour admettre une cyclodéshydratation directe, nous aurions encore un mélange de toutes les individualités octahydrophénanthréniques, mais avec prédominance de composés de constitution trans pour les deux hydrogènes portés par les deux atomes de carbone communs aux deux cycles (formes 3, 4, 7 et 8).

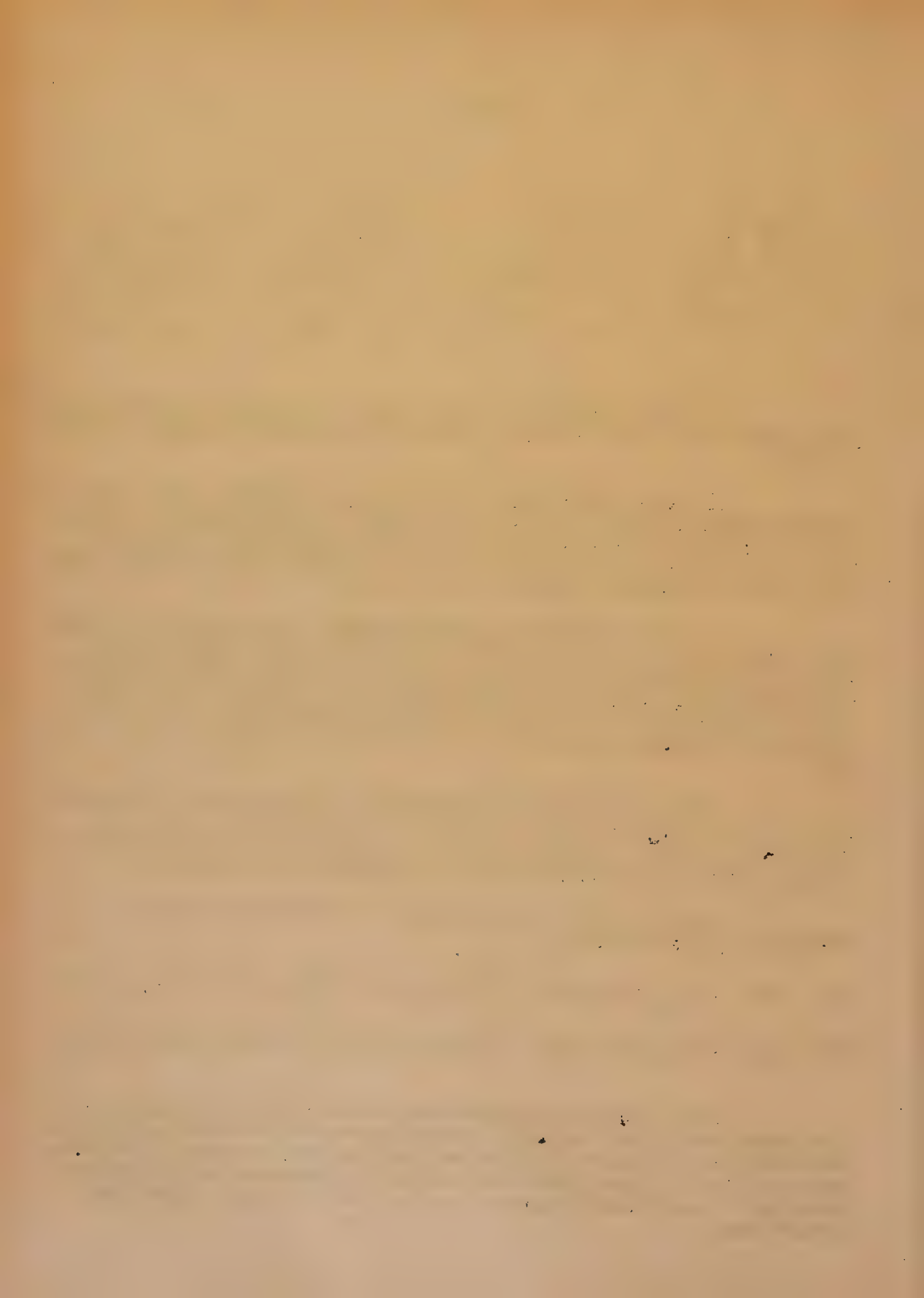
Ceci explique certainement la grande gamme d'ébullition de ces produits qui, pris en 10°, présentent entre la fraction de tête et la fraction de queue des constantes physiques différentes mais de même réfraction moléculaire.

Exemple pour les produits à partir du phényl-2 propyl-2 cyclohexanol :

Fr. tête : $E_{16}=155-157^\circ$ $n_D^{20}=1,5456$ $d_4^{20}=0,987$ RM tr.64,11

Fr. queue : $E_{16}=163-165^\circ$ $n_D^{20}=1,5505$ $d_4^{20}=0,994$ RM tr.64,14

Nous avons rencontré une autre difficulté dans ces cyclisations; plus le noyau aromatique est substitué, plus la réaction en présence d'acide sulfurique évolue vers la sulfonation, si bien que l'on est obligé de réduire la concentration de l'acide sulfurique et qu'un peu d'alcool n'est pas transformé.



Signalons que dans ces opérations, nous trouvons en fin de rectification, distillant environ 20° plus haut que l'alcool à déshydrater, soit 30 à 40° plus haut que le carbure, un produit qui cristallise dans l'éther de pétrole léger. Ce produit se fait avec un rendement très faible : 6 à 10 % et nous ne l'avons pas identifié.

PARTIE EXPERIMENTALE -

I - (Aryl-2₂ Propyl) cyclohexanol -

A -(Phényl-2₂ Propyl)-2 cyclohexanol

obtenue par réduction du (phényl-2 propyl)-2 cyclohexanone, comme il est indiqué précédemment, c'est un liquide très visqueux, incolore, obtenu avec un rendement de 80 %.

$E_{16} = 173-174^{\circ}$ $E_6 = 151^{\circ}$ $n_D^{20} = 1,5271$ $d_4^{20} = 1,003$

Analyse :	C %	tr.	83,42	calc.	83,10
	H %	"	9,97	"	10,09

B -(Méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanol

obtenu par réduction du (méthyl-4' phényl-2 propyl)-2 cyclohexanone, liquide très visqueux, incolore, obtenu avec un rendement de 80 %.

$E_{17} = 186 - 188^{\circ}$ $n_D^{22} = 1,5273$

Analyse :	C %	tr.	83,11	calc.	83,70
	H %	"	10,46	"	10,41

C -(Diméthyl-2'-5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanol

obtenu à partir du (diméthyl-2'-5' phényl-2 propyl)-2 cyclohexanone, liquide excessivement visqueux, obtenu avec un rendement de 84 %.

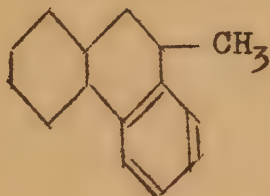
$E_5 = 160 - 161^{\circ}$ $n_D^{20} = 1,5282$

Analyse :	C %	tr.	82,43	calc.	82,02
	H %	"	10,46	"	10,56

II - Cyclisation en octahydrophénanthrène -

On ajoute goutte à goutte, sous forte agitation, en refroidissant vers 10° l'alcool à déshydrater à un volume d'acide sulfurique égal à 1,2 fois celui de l'alcool. Lorsque l'addition est terminée, on enlève le bain réfrigérant, la température remonte vers 23°, après une heure on arrête l'agitation et on verse sur glace. Le produit est extrait au benzène, lavé, séché et rectifié sous vide.

A - Octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12 méthyl-9 phénanthrène



La déshydratation du (phényl-2 propyl)-2 cyclohexanol est faite par l'acide sulfurique à 65° B. On recueille le produit passant entre 155 et 165° sous 16 mm. Après trois rectifications, nous obtenons, avec un rendement total de 60 %, diverses fractions dont les constantes sont comprises entre :

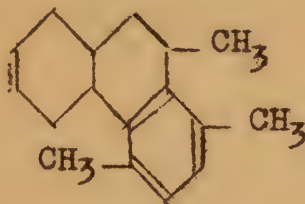
$E_{16}=155-157^{\circ}$ $n_D^{20}=1,5456$ $d_4^{20}=0,987$ RM cal.63,46 obs.64,11

$E_{16}=163-165^{\circ}$ $n_D^{20}=1,5505$ $d_4^{20}=0,994$ RM cal.63,46 obs.64,14

Analyse :	C	%	tr.	90,09	calc.	90
	H	%	"	9,97	"	10

En fin de distillation, nous avons obtenu, avec un rendement de 10 %, un produit distillant à 193° sous 16 mm ou à 153° sous 4 mm, qui fond à 23°. Sa constitution n'a pas été démontrée.

B - Octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12 triméthyl-5-8-9 phénanthrène



La déshydratation du (diméthyl-2'-5' phényl-2 propyl)-2 cyclohexanol effectuée

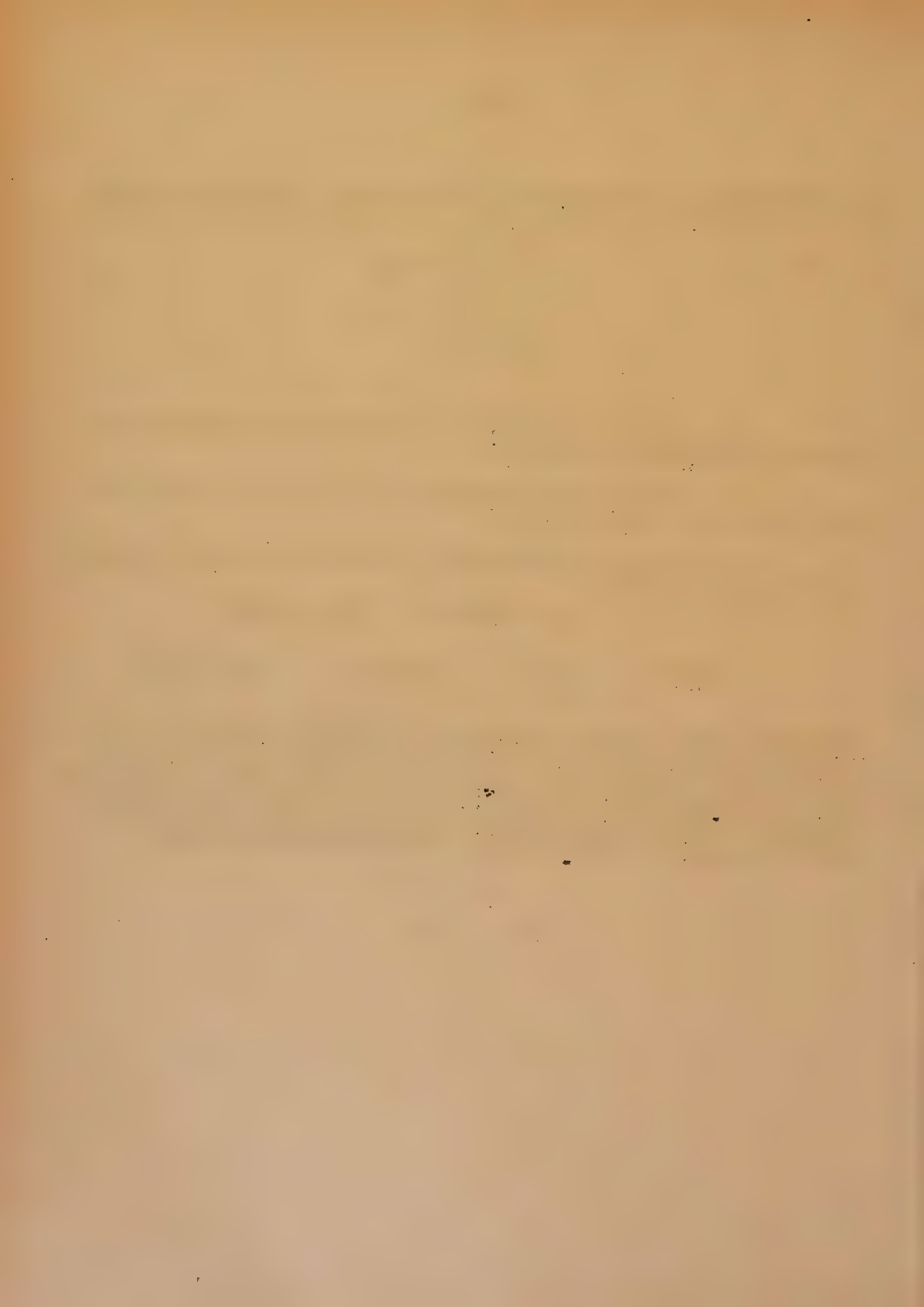
1° - par l'acide sulfurique à 65° B, n'a donné que des produits de sulfonation;

2° - avec l'acide à 80 %, fournit avec un rendement de 50 % une fraction

$$E_3 = 139-146 \quad n_D^{14} = 1,5480$$

Analyse :	C %	tr. 87,92	calc. 89,40
	H %	" 10,44	" 10,59

mais il y avait encore une fraction 146-150 correspondant à l'alcool, qui représentait 35 % de l'alcool mis en jeu. En fin de distillation, nous avons obtenu, bouillant à 175° sous 3 mm, un produit qui a cristallisé dans l'éther de pétrole - rendement 6 %. Sa constitution est probablement identique à celle du produit obtenu dans la précédente cyclisation.

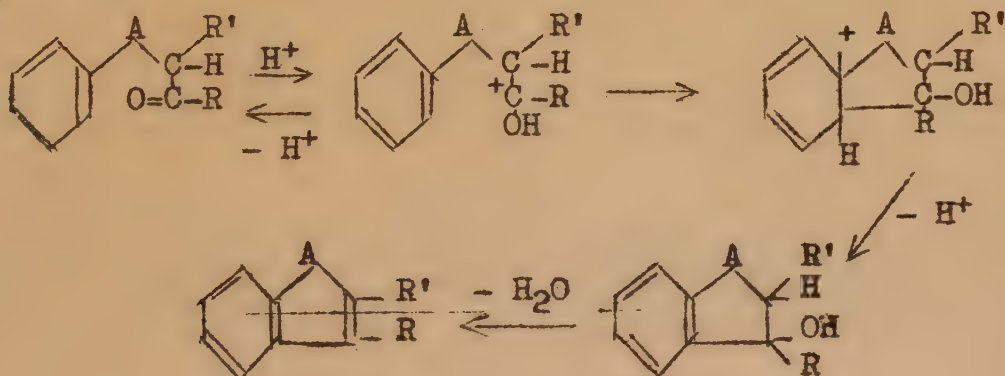


CHAPITRE II

CYCLISATION des CETONES GAMMA ARYLEES

Dans une étude récente, intitulée "Cyclodéshydratation aromatique", C. BRADSHER fait un exposé général de ses travaux personnels et des travaux parus précédemment sur la cyclodéshydratation des cétones en cycles à caractère aromatique (19).

Il propose, en collaboration avec d'autres chercheurs, le mécanisme général suivant pour toutes ces réactions.



$\text{R}, \text{R}' =$ alcoyle, aryle ou H

$\text{A} = -\text{C} = \text{C}-, \quad -\text{O}-, \quad -\text{S}-, \quad -\text{NH}-, \quad -\text{N}=\text{C}-, \quad -\text{C}=\text{N}-.$

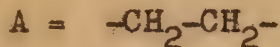
Un premier stade impliquerait l'addition d'un proton sur l'oxygène du carbonyle suivie par une attaque électrophylque sur le cycle benzénique par le carbone chargé positivement.

Il y aurait ensuite restauration du cycle benzénique par perte d'un proton et l'alcool serait déshydraté avec création d'une nouvelle double liaison.

BRADSHER signale que, lorsque le groupement A ne peut pas donner naissance à un cycle benzénique qui stabilise la double liaison, le composé formé sera disposé à subir des changements en présence de l'agent de cyclisation et il illustre ce cas par l'exemple :

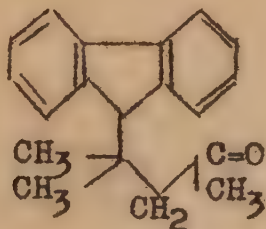


On a, en effet, un indène qui est susceptible de se condenser ou de se polymériser. Il ne donne, par contre, aucune indication sur le cas :



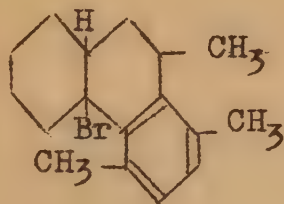
qui nous intéresse et qui fournirait un cycle moins sujet à transformation. Nous avons repris l'étude de BRADSHER sur nos cétones gamma phénylées en employant l'un de ses procédés de cyclisation, à savoir : dissolution de la cétone dans l'acide acétique glacial et barbotage plus ou moins prolongé d'acide bromhydrique anhydre dans la solution maintenue aux environs de 0°.

Ce procédé avait déjà été employé par FRANCE, TUSHER et FOREST pour cycliser une cétone assez particulière se rapprochant beaucoup plus de notre cas que de celui de BRADSHER (26-27). C'était la méthyl-4 fluorenyl-4 pentanone-2.



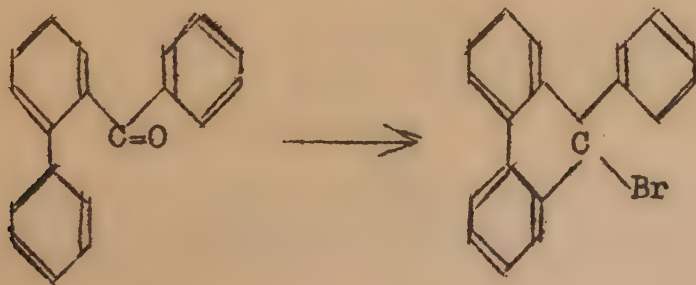
Les conclusions de ces auteurs furent légèrement différentes de celles de BRADSHER; en effet, le résultat de la réaction était bien une cyclisation, mais au lieu d'un carbure ces auteurs obtenaient un carbure bromé perdant spontanément de l'acide bromhydrique et conduisant au carbure attendu après débromhydratation.

Nos résultats furent identiques à ceux des auteurs précédents. En effet, les (aryl-2 propyl)-2 cyclohexanones nous ont régulièrement donné un bromure instable, puis un hydrophénanthrène. En général, ce bromure était mélangé au carbure hydrophénanthrénique et nous n'avons pas pu l'isoler sauf dans le cas de la (diméthyl-2'-5' phényl-2 propyl)-2 cyclohexanone. Nous avons obtenu le bromure cristallisé avec un rendement de 87 %; ce bromure était relativement stable à température ordinaire, mais se décomposait partiellement à la recristallisation. Nous avons pu doser son brome, ce qui a donné une valeur conforme à celle attendue pour le produit ci-après.



Vu la concordance de ces résultats, il semble que l'on ait saisi au cours de la cyclisation un des stades intermédiaires non signalé par BRADSHER.

Ces résultats ne sont d'ailleurs pas en contradiction avec les siens, puisque dans ses essais pour déterminer le mécanisme de la réaction, toutes les fois que l'alcool présumé ne pouvait pas se déshydrater, il obtenait non pas l'alcool mais le bromure de l'alcool, comme par exemple avec l'O-phénylbenzophénone.



On pourrait admettre avec BRADSHER que ce bromure provient de l'éthérification de la fonction alcool par l'acide bromhydrique. Mais, il semble intéressant de rapprocher cette réaction de celle de la condensation des cétones par l'acide bromhydrique, réaction étudiée par M. COLONGE (28) et qui peut se faire exactement dans les mêmes conditions.

Cet auteur admet l'addition d'une molécule d'hydracide sur le carbonyle pour donner un composé peu stable :



qui se déshydrate ensuite en empruntant un atome d'hydrogène d'une seconde molécule cétonique, de façon à donner une cétone bêta bromée peu stable; celle-ci perd de l'acide bromhydrique et fournit finalement une cétone éthylénique.

Nous avons, par exemple, avec l'acétophénone, une première réaction qui fournit la dipnone; une troisième molécule de cétone pourra réagir encore sur ce composé, la déshydratation se fera avec l'atome d'hydrogène le plus mobile, ici un hydrogène porté par le CH_3 .

Mais, cette molécule pourra elle-même fixer de l'acide bromhydrique sur le carbonyle et réagir soit sur une autre molécule de cétone, soit sur elle-même si elle trouve un atome d'hydrogène suffisamment mobile en position favorable. C'est ce que l'on remarque, cette condensation fournissant à côté des cétones éthyléniques du triphénylbenzène.

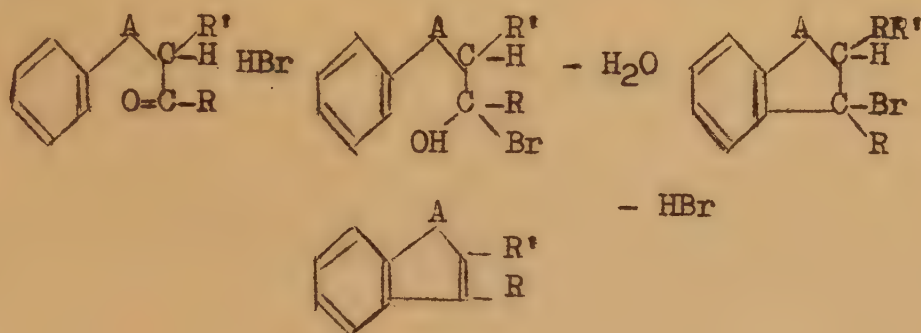
Si, dans les réactions de BRADSHER et dans les nôtres la condensation n'évolue pas vers la formation de cétones éthyléniques de duplication, mais, au contraire, vers la déshydratation interne avec cyclisation, c'est que, probablement, l'atome d'hydrogène en alpha de la fonction cétone est plus fortement retenu que l'atome d'hydrogène en alpha de la substitution sur le noyau aromatique.

En appliquant ce procédé à une méthyl-cétone gamma arylée des plus simples, la phényl-5 hexanone-2, présentant toutes les caractéristiques favorisant la condensation en cétone éthylénique, nous avons observé les deux réactions simultanément avec prépondérance de la cyclisation.

Comme ces deux réactions peuvent se faire concurremment, qu'elles impliquent exactement le même mode opératoire et qu'elles conduisent en fin d'opération toutes deux

à un produit bromé, de réaction identique, il semble normal d'admettre pour toutes deux le même mécanisme.

Nous adopterons de préférence celui exposé par M. COLONGE dans la condensation des cétones; mécanisme qui rend compte d'une manière convenable des réactions de BRADSHER. A savoir :



Tandis qu'il est beaucoup plus difficile d'expliquer la condensation des cétones sur elles-mêmes en employant l'intermédiaire ionisé de BRADSHER.

PARTIE EXPERIMENTALE -

I - Cyclisation de la (phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone -

20 grammes de cétone sont dissous dans 100 cm³ d'acide acétique glacial. L'acide bromhydrique anhydre est préparé par l'action du brome sur la tétraline qui donne 5 molécules d'acide bromhydrique pour 6 atomes de brome employés. L'acide bromhydrique a barboté dans la solution pendant deux fois dix heures. On a employé 70 cm³ de brome. Le mélange réactionnel a été laissé 3 jours à la glacière, il n'y a pas eu de cristallisation, mais il s'est séparé une couche très visqueuse.

On extrait à l'éther de pétrole 30-45. On lave à l'eau puis au bicarbonate de sodium. Le solvant est chassé et le produit est débromhydraté par ébullition avec une solution de potasse alcoolique. On ajoute de l'eau et l'alcool est chassé à la colonne Gadaskin. Le carbure est ensuite extrait au benzène. Dans les eaux mères on dose le bromure formé. On trouve 53 % de la quantité théorique de brome par rapport à l'hydrocarbure bromé.

Le solvant est chassé et le produit est distillé sous une pression de 7 mm.

Hexahydro-1-2-3-4-9-10 méthyl-9 phénanthrène

liquide visqueux, incolore, obtenu avec un rendement de 60 %

$$E_7 = 148-149^\circ \quad n_D^{20} = 1,5725$$

Analyse :	C %	tr.89,97	calc.90,84
	H %	" 9,27	" 9,15

II - Cyclisation de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2
cyclohexanone -

25 grammes de cétone sont dissous dans 100 cm³ d'acide acétique glacial.

Dans une première opération, nous avons fait passer l'acide bromhydrique correspondant à 30 cm³ de brome pendant dix heures et laissé le mélange deux jours à la glacière.

Dans une seconde opération, nous avons fait passer l'acide bromhydrique correspondant à 90 cm³ de brome pendant deux fois dix heures et laissé également deux jours à la glacière.

Comme pour la cyclisation précédente, une huile visqueuse a décanté, mais il n'y a pas eu cristallisation. Les deux opérations traitées comme précédemment nous ont donné,

la première 18,5 %, la seconde 25 % de la quantité théorique de brome. Les rendements après distillation du produit débromhydraté étaient à peu près identiques.

Hexahydro-1-2-3-4-9-10 diméthyl-6-9 phénanthrène

liquide visqueux
obtenu avec un rendement de 60 % à partir de la cétone

$$E_4 = 147^\circ \quad n_D^{18} = 1,5655$$

Analyse :	C %	tr. 87,79	calc. 90,50
	H %	" 9,41	" 9,49

III - Cyclisation de la (diméthyl-2'-5' phényl-2₂ propyl)-2
cyclohexanone -

25 grammes de cétone sont dissous dans 200 cm³ d'acide acétique glacial; l'acide bromhydrique produit par 50 cm³ de brome a été additionné pendant deux fois 10 heures.

Après dix heures de passage de l'acide bromhydrique, la solution est limpide et après une nuit de repos un dépôt important de cristaux lourds s'est formé. Un deuxième passage d'acide bromhydrique est recommencé pendant dix heures. La précipitation continue; après une nuit de repos, on filtre et lave à l'acide acétique. Le filtrat est mis à la glacière et il précipite un second jet peu important qui est réuni au premier. On lave à l'eau et on sèche sous vide dans un dessiccateur à chaux sodée.

On obtient le bromure avec un rendement de 87 %.

Octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12 triméthyl-5-8-9 bromo-12 phénanthrène

produit cristallisé en lamelles incolores
se décompose dès 90°
peu stable à la température ordinaire

se décompose partiellement à la recristallisation dans l'éther de pétrole 50-70.

Analyse : Br % tr. 26,4 calc. 26,06

La débromhydratation de ce produit est faite comme précédemment par la potasse alcoolique et l'on obtient le carbure.

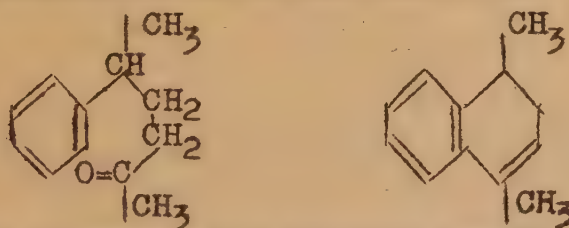
Hexahydro-1-2-3-4-9-10 triméthyl-5-8-9 phénanthrène

liquide visqueux
obtenu avec un rendement de 84 % à partir du carbure, soit 73 % à partir de la cétone.

$$E_3 = 152 \quad n_D^{20} = 1,5640$$

Analyse : C % tr. 88,63 calc. 90,20
H % " 9,83 " 9,79

IV - Cyclisation de la phényl-5 hexanone-2 -



Cette cétone a été obtenue par MM. COLONGE et PICHAT en condensant l'allylacétone sur le benzène par le chlorure d'aluminium. C'est une des plus simples cétones gamma arylées que l'on puisse trouver, la chaîne ne comportant qu'un substituant méthyle. C'est, de plus, une cétone en CO-CH₃, donc particulièrement apte à se condenser sur elle-même sous l'action de l'acide bromhydrique.

20 grammes de cétone sont dissous dans 200 cm³ d'acide acétique glacial. L'acide bromhydrique correspondant à 50 cm³ de brome est ajouté bulle à bulle pendant deux fois dix heures. Aucune huile ne décante. La solution est alors extraite à l'éther de pétrole 30-45 et lavée à l'eau, puis au bicarbonate

de sodium. On débromhydrate par la potasse alcoolique, on ne trouve que des traces de brome. Après les traitements habituels, le produit est distillé.

On recueille 15 grammes de produit entre 110 et 140° sous 16 mm; il reste un résidu de 3 grammes à haut point d'ébullition, soit environ 15 %. La fraction distillée est traitée par la semi-carbazide car la distillation ne permet pas la séparation. On obtient après entraînement à la vapeur du produit non combiné à la semi-carbazide une huile incolore qui, après rectification, bout à 115-118° sous 16 mm. Le rendement est d'environ 30 %.

On récupère 50 % de la cétone sous forme de semi-carbazone.

Dihydro-1-2 diméthyl-1-4 naphtalène

$$E_{17} = 115-118^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5539$$

Ces constantes sont nettement différentes de celles de la cétone, qui sont :

$$E_{16} = 133-135^{\circ} \quad n_D^{25} = 1,5029$$

Il semble donc que les 50 % de cétone qui ont réagi fournissent environ 33 % de produit de condensation et 66 % de produit de cyclisation.

°

°

°

CHAPITRE III

DESHYDROGENATION des HYDROPHENANTHRENES

Dans ce chapitre, nous étudierons la déshydrogénation des hydrocarbures octahydro et hexahydrophénanthréniques en phénanthrènes correspondants.

Ces déshydrogénations ont été faites par le soufre qui s'est révélé très capable d'effectuer cette opération.

Vu la fragilité du cycle phénanthrénique, il faut opérer avec beaucoup de précautions. La méthode qui semble la plus convenable pour une telle opération est la suivante.

On chauffe au bain d'huile un mélange de carbure et de fleur de soufre en quantité théorique. On élève lentement la température jusqu'à 180° que l'on maintient pendant toute la durée de l'opération. Il faut éviter les trop fortes élévations de température et ne pas dépasser 200 à 210°.

Dans cette opération, une faible partie du produit n'est pas entièrement déshydrogénée, tandis qu'une autre partie, faible également si l'opération est menée convenablement, forme des goudrons. Si l'on met un excès de soufre, même léger, on augmente considérablement les produits lourds. La récupération du phénanthrène peut se faire, soit par extraction à l'alcool à 95, soit par distillation.

La déshydrogénation des hexahydrophénanthrènes s'est révélée plus facile que celle des octahydrophénanthrènes.

Certains phénanthrènes ont été purifiés par l'intermédiaire des picrates, les hexahydro ainsi que les octahydrophénanthrènes ne donnaient aucun précipité avec l'acide picrique.

PARTIE EXPERIMENTALE -

I - Déshydrogénation de l'octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12

méthyl-9 phénanthrène -

11 grammes de carbure traités dans les conditions précédentes nous ont fourni par distillation 5 gr,2 d'un produit mal cristallisé qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 70 % avec du charbon végétal, nous a donné 2 gr,5 de méthyl-9 phénanthrène fondant à 92°.

La méthyl-9 phénanthrène était déjà connu (29, 30, 31) et, de ce fait, nous avons une justification de notre méthode et la preuve de la fixation du carbure aromatique en gamma de la fonction cétone.

Le rendement de la déshydrogénation était de 25 % en produit pur.

Nous avons fait le picrate de ce phénanthrène, il fond à 155° comme il est indiqué dans la littérature (29).

II - Déshydrogénation de l'hexahydro-1-2-3-4-9-10 méthyl-9

phénanthrène -

6 grammes de carbure ont fourni, après déshydrogénation et trois extractions à l'alcool à 95° bouillant, 4 grammes de carbure brut, soit 69 %. Après recristallisation dans l'alcool à 70 %, on obtient 2 gr,6 de méthyl-9 phénanthrène fondant à 92°, soit un rendement de 44 %. Picrate, point de fusion 155.

III - Déshydrogénation de l'hexahydro-1-2-3-4-9-10 diméthyl-6-9
phénanthrène -

10 grammes de carbure ont donné après déshydrogénation et distillation 5 grammes de produit liquide, soit 50 % de rendement en produit brut.

Nous avons fait le picrate, il précipite 7 gr,5 de produit fondant à 127-134°, soit 70 % environ du poids attendu. Par recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient 6 grammes de picrate de point de fusion fixe 137°, soit un rendement total en diméthyl-3-10 phénanthrène de 27 %.

Diméthyl-3-10 phénanthrène

obtenu en détruisant le picrate par la soude
produit liquide excessivement visqueux

$$E_4 = 167$$

$$\text{Picrate F} = 137$$

IV - Déshydrogénation de l'octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12
triméthyl-5-8-9 phénanthrène -

10 grammes de carbure ont été déshydrogénés en présence d'un excès de soufre de 20 %. Nous n'avons obtenu qu'une huile rouge en quantité très faible, aussi bien par distillation que par extraction.

V - Déshydrogénation de l'hexahydro-1-2-3-4-9-10 triméthyl-5-
8-9 phénanthrène -

16 grammes de carbure sont déshydrogénés. Après distillation, on obtient 9 grammes de carbure brut liquide, qui sont traités par l'acide picrique.

Après recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient 10 grammes de picrate fondant à $130^{\circ},5$. Le rendement en triméthyl-1-4-10 phénanthrène est donc de 35 %.

Nous n'avons pas régénéré ce carbure de son picrate.

CONCLUSIONS GENERALES

Le travail que nous avons exposé a eu pour but l'étude de certaines propriétés de l'allylcyclohexanone, principalement : la transformation de la fonction cétone en fonction alcool, qui peut donner naissance à deux stéréoisomères, ainsi que la fixation de carbures benzéniques sur la double liaison et les possibilités qu'offrent ces nouvelles cétones pour accéder aux cycles phénanthréniques.

Au cours de ce travail, nous avons :

1° - Amélioré la préparation de l'allylcyclohexanone, spécialement dans sa dernière phase.

2° - Réduit cette cétone en O-allylcyclohexanol dans lequel nous avons identifié le dérivé trans et nous avons montré que cet alcool s'isomérisait très difficilement en époxyde.

3° - Condensé les carbures benzéniques avec cette cétone gamma éthylénique par le chlorure d'aluminium et montré que la fixation du noyau benzénique se faisait sur le carbone en position gamma par rapport à la cétone.

4° - Réduit les cétones gamma arylées en alcools, alcools qui ont été déshydratés et cyclisés en carbures octahydrophénanthréniques.

5° - Déshydraté et cyclisé directement les cétones arylées en carbures hexahydrophénanthréniques par l'acide bromhydrique anhydre suivant une réaction qui présente de grandes analogies avec la condensation des cétones par le même acide.

6° - Montré, enfin, que les octahydrophénanthrènes et les hexahydrophénanthrènes correspondants conduisaient en les déshydrogénant par le soufre aux mêmes phénanthrènes.

Ce travail nous a conduits à préparer quelques composés nouveaux dont nous donnons la liste ci-après.

°

°

°

Noms des composés

O-allylcyclohexanol

Phtalate du trans O-allylcyclohexanol

Méthyl-2 octahydrofuranne

Méthyl-1 allyl-2 cyclohexanol

Méthyl-1 allyl-2 cyclohexène

(Phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

Semi-carbazone de la (phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

(Méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

Semi-carbazone de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

(Diméthyl-2'-5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

Semi-carbazone de la (diméthyl-2'-5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanone

(Phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanol

(Méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanol

VEAUX PREPARES

Formules	Pb. d'ébull.	Pt. de F.	Indice	Densité
$C_9H_{16}O$	93-95/14			
$C_{17}H_{20}O_4$		69		
$C_9H_{16}O$	75/17			
$C_{10}H_{18}O$	93-94/14		1,4790/20	0,930/20
$C_{10}H_{16}$	60-61/16		1,4761/22	0,845/22
$C_{15}H_{20}O$	142/4		1,5261/17	1,005/17
$C_{16}H_{23}O N_3$		145		
$C_{16}H_{22}O$	140/3		1,524/20	
$C_{17}H_{25}O N_3$		130		
$C_{17}H_{24}O$	158/5		1,5300/17	
$C_{12}H_{26}O N_3$		173		
$C_{15}H_{22}O$	151/6		1,5271/20	1,003/20
$C_{16}H_{24}O$	186-188/17		1,5273/22	

Noms des composés

(Diméthyl-2'-5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanol

Octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12 méthyl-9 phénanthrène

Octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12 triméthyl-5-8-9 phénanthrène

Hexahydro-1-2-3-4-9-10 méthyl-6-9 phénanthrène

Hexahydro-1-2-3-4-9-10 diméthyl-6-9 phénanthrène

Octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12 bromo-12 triméthyl-5-8-9 phénanthrène

Hexahydro-1-2-3-4-9-10 triméthyl-5-8-9 phénanthrène

Diméthyl-3-10 phénanthrène

Triméthyl-1-4-10 phénanthrène

Pierate du diméthyl-3-10 phénanthrène

Picrate du triméthyl-1-4-10 phénanthrène

Formules	Pt. d'ébull.	Pt. de F.	Indice	Densité
$C_{17}H_{26}O$	160-161/5		1,5282/20	
$C_{15}H_{20}$	155-165/16			
$C_{17}H_{24}$	139-146/3		1,5480/14	
$C_{15}H_{18}$	148-149/7		1,5725/20	
$C_{16}H_{20}$	147/4		1,5655/18	
$C_{17}H_{23}Br$		déc.		
$C_{17}H_{22}$	152/3		1,5640/20	
$C_{16}H_{14}$	167/4			
$C_{17}H_{16}$	liq.			
$C_{22}H_{17}O_7N_3$		137		
$C_{23}H_{19}O_7N_3$		130,5		

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - CORNUBERT et HALLER - C.R. 1914 - 158 - 1900
- 2 - COPE, HOYLE et HEYL - J.Am.Chem.Soc. 1941 - 63 - 1843
- 3 - GREWE - Ber. 1943 - 76 B - 1072
- 4 - TIFFENEAU et TCHOUBAR - Bull.Soc.Chim. 1947 - 14 - 445
- 5 - ORGANIC SYNTHESSES - 1948 - 28 - 8
- 6 - CORNUBERT - C.R. 1920 - 171 - 919
- 7 - CORNUBERT - Ann.Chim. 1921 - 16 - 141
- 8 - CORNUBERT - Bull.Soc.Chim. 1931 - 49 - 1248
- 9 - CORNUBERT - Bull.Soc.Chim. 1931 - 49 - 1498
- 10 - CHERRIER - C.R. 1947 - 225 - 930
- 11 - CURINO - J.Am.Chem.Soc. 1948 - 70 - 1689
- 12 - SYNTHESSES ORGANIQUES - Trad.Française 1949 - 2 - 94
- 13 - COLONGE et LAGIER - Bull.Soc.Chim. 1949 - 16 - 15
- 14 - VAVON et ANZIANI - Bull.Soc.Chim. 1927 - 41 - 1638
- 15 - CRABALONA - Bull.Soc.Chim. 1944 - 11 - 70
- 16 - COLONGE et LAGIER - Bull.Soc.Chim. 1949 - 16 - 24
- 17 - COLONGE et PICHAT - Bull.Soc.Chim. 1949 - 16 - 177, 421,
853
- 18 - BOGERT et DAVIDSON - J.Am.Chem.Soc. 1934 - 56 - 185, 248
1935 - 57 - 151

- 19 - BRADSHER - Chemical Reviews 1946 - 38 - 447
- 20 - COLONGE et PICHAT - Thèse Ing.Doct. Lyon 1948
- 21 - COLONGE et GARNIER - Bull.Soc.Chim. 1948 - 15 - 436
- 22 - COOK - J.Chem.Soc. 1939 - 168
- 23 - PERLMAN, DAVIDSON et BOGERT - J.Org.Chem. - 1 - 288
- 24 - VAN DE KAMP - J.Am.Chem.Soc. 1936 - 58 - 1062
- 25 - BARDHAN - J.Chem.Soc. 1932 - 2520
- 26 - FRANCE, TUCHER et FOREST - J.Chem.Soc. 1945 - 2 -
- 27 - FRANCE, MAITLAND, TUCHER - J.Chem.Soc. 1937 - 1739 -
- 28 - COLONGE - Bull.Soc.Chim. 1931 - 49 - 426
- 29 - WINDAUSS - Ber. 1924 - 57 - 1875
- 30 - HAWORTH - J.Chem.Soc. 1932 - 2720
- 31 - BACHMANN - J.Am.Chem.Soc. 1934 - 56 - 1363

-----:-----

TABLE des MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : Propriétés de l'Allylcyclohexanone..	3
Chapitre Ier -	
- Préparation de l'allylcyclohexanone.....	6
Chapitre II -	
- Semi-carbazone.....	13
- O-Allylcyclohexanol - Préparation & Propriétés..	14
- Réduction de la fonction cétone par les organo- magnésiens mixtes.....	20
- Préparation de la cyanhydrine de l'allylcyclo- hexanone.....	22
Chapitre III -	
- Condensation allylcyclohexanone - carbures aromatiques.....	25
- Partie expérimentale.....	31
DEUXIEME PARTIE : Synthèses en séries hydroaromatiques	34
Chapitre Ier -	
- Préparation et cyclisation des cyclohexanols arylés.....	36
- Partie expérimentale.....	41
Chapitre II -	
- Cyclisation des cétones gamma arylées.....	44
- Partie expérimentale.....	48
Chapitre III -	
- Déshydrogénation des hydrophénanthrènes.....	53
- Partie expérimentale.....	54
CONCLUSIONS GENERALES.....	57
Tableau des Composés nouveaux.....	59
Bibliographie.....	63

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

POLAROGRAPHIE DES COMPOSES ORGANIQUES HALOGENES

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTE

R. PARIS

J. COLONGE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de LYON,

R. DOUIN

Vu et permis d'imprimer

LYON, le 17 Janvier 1951

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

ALLIX

THE

PROCEEDINGS OF THE

ANNUAL MEETING OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

OF THE

